

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques LEMAIRE

Ingénieur E.N.S.I.C.

Licencié ès-Sciences Physiques

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

**PREMIERE THESE : ETUDE ANALYTIQUE ET CINETIQUE DE L'OXYDATION
PHOTOCHIMIQUE DE L'HEPTALDEHYDE EN PHASE LIQUIDE**

**DEUXIEME THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE - COMPLEXES
PAR TRANSFERT DE CHARGE.**

Soutenues le **30 NOV** 1964, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président M. J. BARRIOL

Examineurs MM. M. NICLAUSE
J. BASTICK
J. LEVISALLES

oudart & clement

RELIEURS

11, RUE SAINTE-ANNE, 11

TÉLÉPH. 52.80.09 - NANCY

THESES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques LEMAIRE

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences Physiques
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences



**PREMIERE THESE : ETUDE ANALYTIQUE ET CINETIQUE DE L'OXYDATION
PHOTOCHEMIQUE DE L'HEPTALDEHYDE EN PHASE LIQUIDE**

**DEUXIEME THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE - COMPLEXES
PAR TRANSFERT DE CHARGE.**

Soutenues le **30 NOV** 1964, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président	M. J. BARRIOL
Examineurs	MM. M. NICLAUSE J. BASTICK J. LEVISALLES

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques LEMAIRE

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences Physiques
Membre-Accrédité à la Faculté des Sciences

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE : ETUDE ANALYTIQUE ET CINÉTIQUE DE L'OXYDATION
PHOTOCHIMIQUE DE L'HÉPATALDÉHYDE EN PHASE LIQUIDE

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ - COMPLEXES
PAR TRANSFERT DE CHARGE

Soutenu le 1964, devant la Commission d'Examen

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY -
LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE -
De MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploit. minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETIE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. organ.
NICLAUSE	Chimie générale	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CERF	M. M. P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRUHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	STEPHAN	Zoologie
HEROLD	Chimie industrielle	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
		LEVISALLES	Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GOSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I.S.I.N.
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique I.S.I.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	FELDEN	Phys. Théor. et Nucl.
GUDEFIN	Physique	FLECHON	Physique M.P.C. (Epinal)
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
FRENTZ	Biologie animale	Melle HUET	Math. (S.P.C.N.)
		DEVIOT	Physique

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A MON MAITRE

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy et à l'E.N.S.I.C.

Hommage de respectueuse gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

en témoignage d'affection

A V A N T - P R O P O S

--:--:--:--

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de "Chimie Générale et Cinétique Chimique" de la Faculté des Sciences de Nancy sous la direction de Monsieur le Professeur NICLAUSE.

Que notre Maître veuille bien trouver ici nos sentiments de profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire. Nous ne saurions lui être trop reconnaissants de la vaste expérience dont il nous a fait profiter, et nous l'assurons de notre profond attachement.

Nous remercions Monsieur le Professeur BARRIOL, pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence de notre Jury, et Messieurs les Professeurs BASTICK et LEVISALLES pour avoir accepté d'en faire partie.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur BARRIOL de nous avoir fait bénéficier de l'aide du Centre de 3^o cycle de Chimie Physique qu'il dirige et de s'être intéressé à notre deuxième sujet de thèse.

Nous remercions Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier au cours de ce travail.

Notre gratitude va également à tout le personnel technique et administratif du laboratoire et de l'E.N.S.I.C., particulièrement à Monsieur DZIERZYNSKI, Chimiste-Adjoint au C.N.R.S. et à Mademoiselle PARANT, Aide-technique principale pour le précieux concours apporté dans la réalisation matérielle de ce travail.

Nous n'oublierons pas l'ambiance amicale du groupe de chercheurs du laboratoire dont la fréquentation, dépassant souvent le domaine scientifique, nous a été si agréable et si utile.

Nous remercions enfin très sincèrement le Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a permis d'entreprendre ce travail, et la Société PROGIL de l'aide matérielle apportée dans son exécution.

P R E M I E R E T H E S E

-:-:-:-

E T U D E A N A L Y T I Q U E E T C I N E T I Q U E

D E L ' O X Y D A T I O N P H O T O C H I M I Q U E

D E L ' H E P T A L D E H Y D E E N P H A S E L I Q U I D E

-:-:-:-:-

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-

Depuis 1946, le Laboratoire de Chimie Générale et Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Nancy s'intéresse au mécanisme d'oxydation lente des substances organiques, et tout particulièrement, des aldéhydes. Le présent travail, entrepris en octobre 1960, fait partie de ce groupe de recherches, il constitue une contribution à l'étude analytique et cinétique de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde, en phase liquide, par l'oxygène dissous.

En 1960, la seule étude quelque peu détaillée, concernant l'oxydation de l'heptaldéhyde, était due à MAC NESBY et DAVIS (1). En 1954, ces auteurs ont en effet étudié l'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde, pur ou en solution dans le cyclohexane, sous l'action de la raie de résonance du mercure ($2537 \text{ \AA}$), à des températures voisines de 30°C . Mc NESBY et DAVIS ont mis en évidence les faits suivants.

En solution dans le cyclohexane, et à une pression d'oxygène de 528 mm Hg, cet aldéhyde s'oxyde photochimiquement à une vitesse qui est sensiblement proportionnelle à sa concentration. Remarquons, toutefois, qu'on peut craindre que la relativement forte tension de vapeur de la solution vers 30°C * n'ait perturbé les mesures de vitesse de dissolution d'oxygène.

La vitesse d'oxydation de l'heptaldéhyde pur est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée, et est sensiblement indépendante de la pression d'oxygène p_{O_2} , du moins lorsque celle-ci est comprise entre 200 et 400 mm Hg.

A des pressions inférieures à 200 mm Hg, la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression d'oxygène. Il en serait de même lorsque la pression d'oxygène est supérieure à 400 mm Hg. Ce dernier résultat est tout à fait inattendu, et n'a été observé dans aucune autre réaction de photo-oxydation d'aldéhydes (2, 3, 4, 5). Mais il convient de noter, qu'en fait, la reproductibilité des vitesses est assez médiocre, et, qu'il est par suite difficile de dégager du travail de Mc NESBY et DAVIS des relations cinétiques précises concernant la photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

...

* La tension de vapeur du cyclohexane pur à 30°C est de 121,3 mm Hg.

Il nous a paru important de reprendre l'étude de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde, en modifiant certaines conditions expérimentales. En outre, nous avons apporté beaucoup de soin à la purification des substances de départ, car il semble que les difficultés majeures, auxquelles se sont heurtés les auteurs étudiant l'oxydation d'aldéhydes, proviennent des traces d'impuretés contenues dans les substances.

En dehors de son intérêt purement scientifique, l'étude de l'oxydation de l'heptaldéhyde peut présenter un intérêt industriel. En effet, la pyrolyse du ricinoléate de méthyle, conduite dans le but d'obtenir l'acide undécylénique (produit de départ de la fabrication de la fibre textile "RILSAN"), donne en quantités égales de l'aldéhyde heptylique. Une valorisation possible de cet aldéhyde consisterait à le transformer en acide heptanoïque. Il est donc important de connaître le mécanisme d'oxydation de l'heptaldéhyde, afin de pouvoir déterminer les conditions optima de son oxydation industrielle.

Dans la première partie de ce travail, nous décrivons les procédés de purification des substances de départ et le montage expérimental utilisé pour étudier la photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

A côté de méthodes très classiques de dosage chimique, nous avons utilisé la technique analytique de la spectrophotométrie infra-rouge, pour suivre l'évolution du mélange réactionnel en cours de photo-oxydation, identifier les produits de réaction et déterminer leurs structures.

Dans une troisième partie, nous présentons nos résultats relatifs à l'étude de la vitesse et du mécanisme de la réaction à l'instant initial.

Enfin, dans une quatrième partie, nous examinons l'allure de la réaction en fonction du temps au cours d'une expérience, et nous cherchons à préciser les complications qui apparaissent alors dans le mécanisme de la réaction globale.

* *

*

P r e m i è r e P a r t i e

-:-:-:-

T E C H N I Q U E S

E X P E R I M E N T A L E S

-:-:-:-:-:-:-

A - PURIFICATION DES SUBSTANCES
DE DEPART

La réaction de photo-oxydation des aldéhydes étant une réaction en chaînes, elle est très sensible aux traces d'impuretés. Pour obtenir des résultats significatifs et reproductibles, il est donc nécessaire de partir de produits soigneusement purifiés.

1 - PURIFICATION DE L'ALDEHYDE HEPTYLIQUE.

Comme substance de départ, nous avons utilisé de l'aldéhyde heptylique de deux provenances.

- un produit "technique" TOUZART et MATIGNON, d'origine française, répondant aux spécifications commerciales suivantes :
 - birectifié
 - pureté de 95 à 97,5 %
- un produit de plus grande pureté, d'origine américaine EASTMAN KODAK, de la catégorie "WHITE LABEL", qui, avant livraison, a été distillé sous pression réduite, et qui représente la partie moyenne distillant entre 40 et 42°C, sous une pression de 10 mm Hg. Selon le fabricant, la seule impureté contenue dans ce produit serait de l'acide heptanoïque. Cette restriction sur le nombre et la nature des impuretés n'est pas exempte de doutes, comme nous le verrons.

Tout essai de purification chimique est vain. Le seul traitement préliminaire consiste en un séjour de durée variable (12 à 48 heures) sur du sulfate de sodium anhydre. Nous éliminons ainsi les faibles quantités d'eau éventuellement présentes, l'eau inhibant légèrement les oxydations d'aldéhydes.

Le procédé de purification consiste essentiellement à conduire des distillations successives dans une batterie de colonnes. Toutes les opérations ont lieu dans l'obscurité, ou à la rigueur, en lumière diffuse.

L'aldéhyde, séparé par simple décantation du sulfate de sodium, sur lequel il a séjourné, est introduit dans une première colonne dont le garnissage est constitué par des hélices de FENSKE en pyrex, de diamètre 4 à 5 mm. La colonne a une grande efficacité, mais nécessairement une forte retenue inhérente à ce type de garnissage. Le chauffage très régulier est assuré par chauffe-ballons et régulateur à impulsions, les pertes thermiques étant compensées par un enroulement électrique sur un manchon de verre enfermant le corps de la colonne. La recherche d'une grande efficacité exige un réglage possible du taux de reflux à de grandes valeurs.

Le produit étant introduit dans le bouilleur, nous faisons un vide soigneux dans toute la colonne, et nous balayons par un lent courant d'Azote R (Azote exempt d'oxygène). L'entrée du courant d'Azote se fait en dépression contrôlée par un manomètre à mercure. Nous établissons l'équilibre thermique de la colonne. L'élimination des "têtes" (environ le quart de la quantité initiale) peut se faire sans introduction d'air dans la colonne. Nous recueillons la "partie moyenne", représentant environ le tiers de la quantité initiale et distillant à une température constante. Il est important d'assurer la constance de cette température de passage, il n'est d'aucun intérêt de préciser la valeur de cette température car il existe un gradient de pression dans

la colonne et, au voisinage de la prise de température, la pression peut être variable d'une opération à une autre.

Cette fraction moyenne est introduite aussitôt dans une deuxième colonne de construction tout à fait identique à la première, mais dont le garnissage est constitué par des anneaux RASCHIG en pyrex, de hauteur et de diamètre extérieur égaux à 7 mm. Si cette colonne est moins efficace que la première, elle présente, par contre, une retenue de colonne moindre. Nous conduisons la distillation de façon à diriger vers la fraction "tête" le quart de la quantité initiale, et à recueillir le tiers de cette quantité comme fraction moyenne.

L'aldéhyde ainsi purifié contient comme seules impuretés des traces de graisse (APIEZON N et T), dissoutes lors des distillations, et des faibles concentrations de trimère de l'heptaldéhyde (cf. plus loin). Les graisses s'éliminent facilement au cours des distillations sous vide, car elles sont constituées de carbures de haut poids moléculaire. Nous verrons que ces mêmes distillations sous vide provoquent, en présence de traces d'acide, la dépolymérisation de l'heptaldéhyde. Nous terminons donc la purification par quelques distillations sous vide successives (2 en général), entre température ambiante et température de l'air liquide, en prenant soin d'éliminer, à chaque opération, les 5 cm³ de liquide restant dans le "bouilleur". Eventuellement, dans cette portion éliminée, se trouvent des traces de produits d'oxydation moins volatils que l'aldéhyde. L'aldéhyde liquide ne peut venir, lors de cette distillation, en contact avec la graisse APIEZON.

Les critères de pureté usuels, comme la température d'ébullition sous pression donnée, ou l'indice de réfraction, manquent de sensibilité. Nous avons plutôt adopté deux critères très différents. Le premier repose sur l'étude du spectre d'absorption ultra-violette de l'aldéhyde ainsi purifié (cf. p. 11). Le second est lié directement à la mesure des vitesses photochimiques initiales elles-mêmes (cf. p. 51).

Les distillations successives provoquent une augmentation de la vitesse photochimique initiale, probablement par élimination d'un inhibiteur présent dans la substance de départ. Quand deux distillations successives n'entraînent plus d'augmentation de la vitesse photochimique initiale, nous admettons que l'aldéhyde est "cinétiquement" pur. Cette technique a été employée par MULCAHY et WATT (6), dans ces études de vitesses thermiques d'oxydation du benzaldéhyde, les vitesses thermiques étant encore plus sensibles aux traces d'impuretés que les vitesses photochimiques.

Des essais systématiques ont montré qu'il était inutile de conduire plus de deux distillations sous pression réduite d'Azote R ; le nombre des distillations sous vide est toujours réduit. Il est à remarquer que les deux substances utilisées, soumises aux mêmes techniques de purification, ont donné des résultats indépendants de leurs origines.

Il se pose également le problème du stockage de l'aldéhyde ainsi purifié. Nous avons décidé de conserver le produit dans l'obscurité, sous vide, c'est-à-dire sous sa propre tension de vapeur, le récipient étant immergé dans un mélange eau-glace. Nous évitons ainsi toute oxydation thermique du produit. La durée du stockage maximum admise est de l'ordre de 10 jours. Le produit s'altère lentement par formation d'un trimère de l'heptaldéhyde et s'oxyde légèrement au contact de l'air admis dans le récipient de stockage, lors des prélèvements successifs. Une simple distillation sous vide redonne une substance qui s'oxyde avec la même vitesse initiale que l'aldéhyde fraîchement purifié. Nous expliquerons plus loin ce fait étonnant.

Le dosage de l'acidité totale montre que l'aldéhyde ainsi purifié contient environ 1 pour mille de produits acides. Les produits peroxydiques sont en quantités encore plus faibles. Cet aldéhyde contient encore des traces d'eau, que l'on peut doser par spectrophotométrie infra-rouge, et qui, à ces très faibles concentrations, n'ont plus d'influence cinétique sur la photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

2 - PURIFICATION DU DECANE NORMAL.

Le n-décane répond à toutes les conditions exigées pour un solvant dans une étude d'oxydation photochimique : il est chimiquement inerte dans le domaine de températures étudié, il est transparent à l'ultra-violet, et il a une tension de vapeur négligeable à la température ambiante (2,1 mm Hg à 30°C). Le n-décane utilisé est un produit EASTMAN-KODAK catégorie "PRACTICAL".

Il est d'abord agité avec de l'acide sulfurique concentré, puis avec un mélange sulfo-nitrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus brunissement de la couche acide. Le décane est ensuite lavé à l'eau légèrement carbonatée, puis à l'eau distillée, puis est séché sur CO_2K_2 . Nous distillons ensuite le n-décane dans la première colonne précédemment décrite en adoptant le même mode opératoire : la distillation est conduite sous pression réduite d'Azote R. Cette dernière précaution n'est toutefois pas indispensable.

Le n-décane ainsi distillé, conservé en flacon bouché et teinté, ne contient pas d'impuretés décelables chimiquement.

3 - PURIFICATION DE L'OXYGENE.

Nous utilisons de l'oxygène d'un cylindre du commerce qui contient au maximum 1 % d'azote et des traces de gaz chimiquement inertes. La seule erreur, que l'azote est susceptible d'introduire, est une erreur de 1 % sur la mesure des volumes d'"OXYGENE", ce qui est bien inférieur à l'erreur globale admise dans la détermination des vitesses photochimiques. Nous purifions l'oxygène commercial, dans le but d'éliminer des traces éventuelles d'eau, par le procédé suivant :

L'oxygène est condensé dans un piège plongé dans de l'azote liquide. On évacue ensuite rapidement grâce à une pompe à palettes l'atmosphère gazeuse surmontant l'oxygène liquide. On laisse, à plusieurs reprises, s'évaporer les gaz non condensables "dissous" dans la phase liquide et on évacue ces gaz. On laisse ensuite l'oxygène liquide se vaporiser lentement dans les ballons de stockage.

* *

B - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'ensemble du montage propre aux manipulations photochimiques est représenté, dans ses grandes lignes, sur la figures 1. Il se complète par les appareils auxiliaires suivants :

- a) une "station de vide" constituée par une pompe à palettes, suivie par une pompe à diffusion de mercure permettant d'évacuer tout l'ensemble à des pressions inférieures à 10^{-5} mm Hg. Une jauge de MacLeod contrôle la qualité du vide.
- b) une station de purification et de stockage de l'oxygène.

La vitesse de photo-oxydation est déterminée par des mesures de volume d'oxygène absorbé à pression constante. Pour que ces mesures aient un sens, il est strictement nécessaire que la vitesse de dissolution de l'oxygène soit réglée par l'acte chimique proprement dit, et, non par un phénomène physique de simple diffusion. Pour satisfaire à cette condition, il faut prendre deux précautions :

- a) assurer une agitation "suffisante" de la phase liquide. Par "suffisante", on entend une agitation telle que la vitesse de dissolution devienne indépendante de la vitesse d'agitation. Ce résultat est d'autant plus facilement acquis que la surface de contact du liquide avec l'oxygène est plus grande.
- b) opérer dans des conditions telles que la tension de vapeur de la phase liquide soit très faible, en tous cas négligeable devant la pression d'oxygène. Dans le cas présent, l'aldéhyde étudié, à savoir l'aldéhyde heptylique, et le solvant, le n-décane, n'ont qu'une très faible tension de vapeur dans le domaine de température considéré (2 à 18°C) *.

L'appareil que l'on va décrire, a de nombreux points communs avec celui utilisé par DEBIAIS, NICLAUSE et LETORT (7) pour l'étude de l'oxydation photochimique de l'ether benzylique.

Le montage est réalisé dans un laboratoire thermostaté. Nous avons, par exemple, adopté une température ambiante de 21°C avec des variations absolues de $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Nous obtenons ainsi une température homogène et constante dans les volumes très importants d'oxygène, tout en évitant une circulation d'eau thermostatée autour des volumes gazeux.

1 - DESCRIPTION DU VASE A REACTION.

Le vase à réaction est constitué par un tube de verre PYREX, dans lequel plonge un autre tube en pyrex de petit diamètre, se terminant par un doigt de verre

* la tension de vapeur de l'heptaldéhyde à 12°C est de 1 mm Hg et celle du n-décane à 30°C est de 2,1 mm Hg.

fritté (figure 2). Pour éviter que ce doigt de verre opaque ne forme écran, le fond du tube constituant la cellule à réaction est ajusté de façon à laisser un espace aussi faible que possible entre ce doigt et les parois. Par le tube de faible diamètre arrive l'oxygène barbotant dans la phase liquide. Ce barbotage assure à la fois l'homogénéisation, l'agitation de la phase liquide et une grande surface de contact entre l'oxygène et la solution.

La température de la cellule à réaction est réglée par une circulation rapide, dans une double enveloppe, d'une solution aqueuse de sulfate de nickel (145 g/l) et de sulfate de cobalt (41,5 g/l). Cette solution joue également un rôle de filtre photochimique (cf. p.10). La circulation de cette solution, en circuit fermé, est assurée par une pompe centrifuge. La solution est stockée dans un réservoir en cuivre, enfermé dans un bac calorifugé. Dans cette enceinte, on entretient une circulation d'une solution eau-glycol, maintenue à température constante (et généralement voisine de 0°C) par un réfrigérateur à régulation SECASI. Avant de s'accumuler dans le réservoir, la solution de thermostatisation de la cellule de réaction doit circuler dans un long serpentin en cuivre, également noyé dans le mélange eau-glycol. Lorsque l'équilibre thermique est atteint, la température de la solution à l'entrée de la double enveloppe est remarquablement stable.

Le fait de thermostater le vase à réaction à une température inférieure à l'ambiante, provoque la condensation de vapeur d'eau sur la paroi extérieure de la double enveloppe. Ces condensations très stables et opaques absorbent une partie de l'intensité lumineuse incidente. Pour les éliminer, nous avons calorifugé le cylindre elliptique en aluminium (cf. p.9), constituant une enceinte presque close, et, nous avons provoqué la condensation de la vapeur d'eau sur un "point froid", constitué par un tube de pyrex rempli d'air liquide.

2 - LA POMPE A CIRCULATION D'OXYGENE.

La pompe à circulation d'oxygène (figure 2) est entièrement construite en verre PYREX. Elle comporte deux cylindres et, par le jeu de huit soupapes, elle est à double effet. Les pistons sont deux tubes de verre, se déplaçant à frottement doux, et enfermant un petit aimant permanent en TICONAL. Autour de chaque cylindre, un aimant permanent, également en TICONAL, présentant un évidement central, animé d'un mouvement alternatif par un système bielle-manivelle, provoque par attraction magnétique un même mouvement alternatif des pistons. Le moteur électrique d'entraînement est un moteur universel. Pour éviter une désaimantation par fuites magnétiques, les aimants sont isolés par des enveloppes de cuivre. L'expérience montre que cet isolement est efficace. Le remplacement des solénoïdes, habituellement utilisés, par des aimants permanents évite tout échauffement de l'oxygène au passage dans la pompe et, donc, toute hétérogénéité de température dans le volume d'oxygène entrant en réaction.

3 - APPAREILS DE MESURE DE LA CONSOMMATION D'OXYGENE A PRESSION CONSTANTE.

La figure 3 représente le dispositif maintenant la pression d'oxygène constante au cours d'une oxydation photochimique, dispositif dû à G.T. KOHLMAN (8). Un manostat M à contact tungstène - mercure, commande, par l'intermédiaire d'un relais VERTEX R, un autotransformateur qui alimente deux cellules d'électrolyse montées électriquement en série. L'électrolyse, en courant alternatif, d'une solution aqueuse saturée d'acide oxalique, entre des électrodes de platine (ou de platine rhodié) de grande surface, permet d'obtenir un important dégagement gazeux (mélange $H_2 + 1/2 O_2$). La consommation d'oxygène dans la réaction provoque une baisse de la pression d'oxygène ; il y a alors rupture du contact mercure - tungstène et, par le jeu du relais, mise sous tension des cellules. Le dégagement gazeux repousse le piston de mercure dans la burette graduée B. On rétablit ainsi la pression initiale, et le contact mercure - tungstène interrompt le circuit d'électrolyse. On lit directement ainsi les volumes d'oxygène consommé dans la burette. Selon le ritage de réaction choisi, on

Dans nos premières manipulations, nous avons observé la formation d'un arc entre la pointe de tungstène et la surface de mercure, à chaque rupture du contact. Cet arc, dans une atmosphère d'oxygène, provoque la formation d'oxydes, le contact n'est plus franc. En disposant, sur la surface libre du mercure, une couche mince d'huile de pompe à diffusion APIEZON, l'arc n'éclate plus et rupture ou contact se font avec une grande netteté.

4 - DISPOSITIF D'IRRADIATION DE LA PHASE LIQUIDE.

L'axe du vase à réaction passe par l'un des foyers de la base d'un cylindre elliptique, construit en aluminium, métal à haut pouvoir réflecteur dans l'ultra-violet. La source lumineuse sera placée de telle sorte que son axe coïncide avec l'autre foyer. Ainsi tous les rayons issus de la lampe convergent directement, ou après réflexion, sur le vase à réaction. Ce dispositif permet une récupération maximum de l'intensité lumineuse émise par la source. Ce dispositif assure de plus une irradiation très homogène, les rayons "attaquant" le vase à réaction suivant toutes les directions.

La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure, type "basse pression". Ce type de lampe a été successivement utilisé par BOWIE (9), FARKAS (10, 11), FRANKENBURGER (12, 13) entre autres, et plus récemment par DEBIAIS, NICLAUSE et LETORT (7).

Dans le cas présent, cette lampe a été construite en verre PYREX, et non en silice, afin de limiter volontairement le spectre d'émission vers 2 900 Å. La traversée de deux épaisseurs de pyrex élimine, à peu près totalement, les radiations de plus courtes longueurs d'ondes. Pour assurer la disparition totale de ces radiations, nous utiliserons un filtre photochimique, dont nous préciserons l'emploi plus loin.

La lampe est alimentée par du courant redressé, obtenu à partir de courant triphasé 220 V. On améliore la constance de la tension redressée par un "montage en pont" des redresseurs secs au sélénium. Cette tension a été contrôlée par un oscillographe cathodique.

La structure de la lampe, le dispositif d'alimentation électrique, le circuit de "chauffage" sont mis en évidence par la figure 4. Le problème de la stabilisation de cette lampe a été examiné de façon détaillée dans une précédente rédaction (14).

Le "chauffage" de l'arc est assuré par une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 15 g/l, cette solution jouant en outre le rôle de filtre photochimique. FARKAS (11) précise que le pouvoir émissif de la lampe dépend "extraordinairement" de la constance, et de la température, et du débit de la solution. Une variation absolue de 1°C provoque une variation sensible de l'intensité lumineuse émise. Pour ce type de lampe à arc refroidi extérieurement, FRANKENBURGER (12) donne une température optimum de chauffage voisine de 40°C. Nous avons donc fixé la température de chauffage à 40°C et, au cours de maintes expériences préliminaires, nous avons constaté que la température de la solution de chauffage, à l'entrée de la lampe, reste fixe à 40°C, à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ près. Pour éviter tout dépôt de produits basiques sur le tube central de la lampe et toute modification lente de la transparence du filtre, nous avons légèrement acidifié la solution. La pompe de circulation STUART - TURNER est en laiton, pour éviter tout dépôt de cuivre métallique. Le débit constant est de l'ordre de 2 l/mn.

La période de préchauffage de la lampe est voisine de 30 minutes. On a fait un vide très poussé dans la lampe (pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm Hg). Par admission d'air dans le volume A (figure 4), le mercure monte dans le tube central et établit le court-circuit. On met alors la lampe sous tension. Puis on fait le vide par trompe à eau en A, la colonne de mercure descend et se rompt au niveau de l'anode, l'arc éclate. On fait descendre la colonne jusqu'à ce que l'arc ait la longueur fixée. On annule alors la résistance du rhéostat d'amorçage, ce qui fait croître la tension appliquée. Avec un choix convenable de lampes à incandescence (2 lampes de 500 W montées en parallèle), l'arc est stabilisé au bout d'environ 30 minutes.

Au cours d'une manipulation photochimique, la tension appliquée et l'intensité sont pratiquement constantes :

$$\begin{aligned} V &= 69 \pm 0,5 \text{ Volt} \\ I &= 4,30 \pm 0,05 \text{ Ampère} \end{aligned}$$

Malgré la migration de mercure vers la cathode, la lampe peut fonctionner ainsi plus de trois heures.

Malgré tous les soins apportés à la purification du mercure de la lampe, ce mercure contient des traces de matières organiques qui, en se décomposant, provoquent un dépôt très lent de noir de carbone sur les parois du tube lumineux. Cette évolution n'est absolument pas sensible sur la durée de plusieurs séries de manipulations. Mais au bout de 18 mois environ, il est indispensable de changer ce tube central.

5 - CARACTERISTIQUES PHOTOCHIMIQUES DE L'IRRADIATION.

a) Spectre d'émission de la lampe

Nous nous sommes bornés à une étude qualitative du spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure, type "basse pression". De nombreux auteurs ont entrepris une étude quantitative de l'intensité relative des raies émises, sur des types très analogues d'arc au mercure. Dans le cas d'une lampe construite en silice et non filtrée, les résultats obtenus, limités au domaine spectral voisin de 3000 Å ($2900 < \lambda < 3400 \text{ Å}$) sont rassemblés dans le tableau suivant :

Å	2 967	3 023	3 130	3 340
Intensité relative*	12,3	30	52	8

Notre lampe étant construite en verre PYREX, toutes les radiations de courtes longueurs d'onde ($\lambda < 2900 \text{ Å}$) sont considérablement absorbées par les parois de la lampe.

b) Etude des filtres photochimiques

E.J. BOWEN (15) recommande, pour isoler l'ensemble des raies définies par $2895 < \lambda < 3030 \text{ Å}$

la combinaison des deux solutions suivantes :

- Solution I : Solution à 145 g/l de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 6\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$) et à 41,5 g/l de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$).
- Solution II : Solution à 15 g/l de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$).

La solution I circule autour du vase à réaction, la solution II circule autour de la lampe ; elles assurent, toutes deux, la thermostatisation du vase à réaction et de la lampe.

Selon les recommandations de BOWEN (15), le faisceau lumineux doit traverser, successivement, une épaisseur de 10 cm de la solution I et une épaisseur de 1 cm de solution II. Ces exigences ne peuvent être satisfaites, dans le montage présent, pour des

* L'intensité de la radiation la plus intense (doublet jaune) a été prise arbitraire

raisons d'encombrement. Si l'épaisseur de solution II traversée est bien 1 cm, par contre, le faisceau lumineux ne traverse guère que 2 cm de solution I. Ceci n'a d'ailleurs que peu d'importance, car le but du filtre constitué par la solution I est d'éliminer les radiations de grandes longueurs d'onde (radiations visibles) peu absorbées par l'heptaldéhyde, donc peu actives photochimiquement.

Nous avons testé l'efficacité de l'ensemble de ces deux filtres par des mesures de densité optique au spectrophotomètre JOBIN et YVON. Sur la figure 5, la courbe (a) représente les variations de la densité optique d'une épaisseur de 1 cm de la solution I avec la longueur d'onde, entre 2 500 Å et 3 500 Å ; la courbe (b) représente les variations de la densité optique d'une épaisseur de 1 cm de la solution II ; enfin la courbe (c) représente les variations de la densité optique de l'ensemble des deux filtres constitués par une épaisseur de 2 cm de solution I et une épaisseur de 1 cm de la solution II. La courbe (c) présente un minimum de densité optique vers 3 100 Å. L'efficacité des filtres est grande vis-à-vis des radiations $\lambda < 2\ 900\ \text{Å}$, mais faible vis-à-vis des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 3 200 et 3 400 Å.

Nous allons voir, dans l'étude du spectre d'absorption de l'heptaldéhyde, dans quelle mesure les radiations transmises par les filtres sont absorbées par l'aldéhyde. Seules les radiations absorbées peuvent avoir un effet photochimique.

c) Spectre d'absorption de l'heptaldéhyde

Dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 2 000 Å, limite d'utilisation des spectrophotomètres à optique de quartz, le groupe carbonyle des aldéhydes (formaldéhyde excepté) ne présente qu'une seule bande d'absorption, la longueur d'onde du maximum λ_{max} est variable avec l'aldéhyde considéré dans les limites :

$$2\ 800\ \text{Å} < \lambda_{\text{max}} < 3\ 000\ \text{Å}$$

Le coefficient d'extinction moléculaire correspondant au maximum, ϵ_{max} , est de l'ordre de 10 à 20 (mole)⁻¹ . l . cm⁻¹.

A.E. GILLIAM et STERN (16) donnent le tableau suivant :

aldéhydes normaux	λ_{max}	ϵ_{max}	solvant
ACETALDEHYDE	2 934 Å	11,8	Hexane
PROPIONALDEHYDE	2 895 Å	18,2	Hexane
BUTYRALDEHYDE NORMAL	2 900 Å	17,8	Hexane

L'étude du spectre d'absorption de l'heptaldéhyde lui-même, par CONRAD et BILLROTH (17), en 1933, montre que cet aldéhyde ne présente aucune singularité spectroscopique par rapport aux autres aldéhydes normaux. Dans le n-hexane, les auteurs donnent

$$\begin{cases} \lambda_{\text{max}} = 2\ 923\ \text{Å} \\ \epsilon_{\text{max}} = 24,4\ (\text{mole})^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \end{cases}$$

Le coefficient d'extinction K_{max} pour l'aldéhyde pur est égal à 182 cm⁻¹. Ces résultats sont confirmés par A. KIRMAN et CANTACUZENE (18) ($\lambda_{\text{max}} = 2\ 93\ \text{Å}$ dans le cyclohexane).

A l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur BECKMAN, nous avons repris l'étude du spectre d'absorption de l'heptaldéhyde, en solution dans le n-décane ou dans l'alcool absolu, dans deux buts :

- vérifier les données très rares de la littérature sur le spectre U.V. de l'heptaldéhyde

parois de la lampe et par les filtres. Les radiations de longueurs d'onde supérieures à $3\ 200\ \text{\AA}$ sont partiellement absorbées par les filtres, mais comme elles ne sont pratiquement pas absorbées par l'heptaldéhyde, elles ne peuvent avoir aucun rôle photochimique dans notre étude.

Nous admettons donc que l'irradiation est essentiellement due aux radiations $2\ 967\ \text{\AA}$, $3\ 023\ \text{\AA}$ et $3\ 130\ \text{\AA}$; la raie $3\ 130\ \text{\AA}$ étant la plus intense.

*

* *

Deuxième Partie

-:-:-:-

E T U D E A N A L Y T I Q U E D E L A

R E A C T I O N

-:-:-:-:-:-:-

A - ETUDE ANALYTIQUE PAR
DOSAGES CHIMIQUES

I - METHODES DE DOSAGE

L'oxydation thermique ou photochimique de nombreux aldéhydes $RCHO$, en phase liquide, donne naissance, par réaction primaire, au peracide correspondant $RC(O)OOH$ (2, 3, 4). On sait que ce peracide donne un composé d'addition par réaction secondaire avec l'aldéhyde en grand excès. On a l'habitude d'appeler ce composé d'addition peroxyde X (25, 26). Sa structure sera discutée lors de l'étude par spectrophotométrie Infra-Rouge. Ce peroxyde X se décompose ensuite en deux molécules de l'acide $RCOOH$.

Nous devons donc doser, en présence d'un grand excès d'heptaldéhyde, le peracide, le peroxyde X et l'acide libre.

1 - DOSAGE DU PERACIDE.

Nous avons adopté la méthode iodométrique de D'ANS et FREY (19) pour le dosage du peracide. Elle est basée sur une oxydation sélective, en milieu aqueux sulfurique, de l'ion iodure I^- par le peracide, selon la réaction :



l'iode libéré étant dosé par le thiosulfate de sodium.

BAWN et WILLIAHSON (20) ont, en effet, remarqué que seul le peracide peut libérer de l'iode à partir d'une solution aqueuse d'iodure dans un acide minéral. Le peroxyde X ne peut avoir, dans ces conditions, aucune propriété oxydante vis-à-vis de l'ion iodure.

Notre mode opératoire est le suivant :

Dans un erlen-meyer de 100 cm^3 , nous introduisons 10 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique de normalité 2 N. Nous éliminons l'oxygène dissous par barbotage d'azote R. Nous introduisons ensuite 10 cm^3 d'une solution à 10 % de IK (en poids), desoxygénée par barbotage d'azote R. Nous introduisons alors l'échantillon à analyser (en général 1 cm^3). Le peracide libère immédiatement l'iode. Après un temps d'agitation normalisé à 30 secondes, nous ajoutons un volume d'alcool absolu destiné à homogénéiser le tout. Nous titrons immédiatement par une solution de thiosulfate N/10. La fin du dosage est indiquée par la disparition de la coloration jaune de l'iode.

2 - DETERMINATION DE LA CONCENTRATION TOTALE EN PEROXYDES.

Le dosage de la somme des peroxydes (peracide et peroxyde X) est effectué selon la méthode de SULLY (21). Cette méthode, également iodométrique, a pour nous deux avantages :

- elle réduit considérablement l'oxydation de l'ion iodure par l'oxygène de l'air,
- elle évite une décomposition prématurée, c'est-à-dire avant réduction par l'iodure, des peroxydes instables.

Dans cette méthode, l'ion I^- de l'iodure de potassium est oxydé par les peroxydes en iode moléculaire, titré par le thiosulfate.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un erlen-meyer de 100 cm^3 muni d'un rodage normalisé, nous introduisons 10 cm^3 de chloroforme et 10 cm^3 d'acide acétique glacial. Nous ajustons l'erlen à un réfrigérant ascendant, constitué par un tube de diamètre intérieur 9 mm et de longueur environ 75 cm, les quinze derniers centimètres étant réfrigérés par une circulation d'eau froide dans une double enveloppe. Nous chauffons, jusqu'à ébullition, le contenu de l'erlen ; la partie inférieure du tube joue alors le rôle d'une colonne de fractionnement pour éliminer les traces d'oxygène dissous. On introduit ensuite, par le réfrigérant, une solution aqueuse d'IK à 6 g IK pour 10 cm^3 d'eau, très lentement, afin de ne point faire cesser l'ébullition. L'introduction par le réfrigérant assure la desoxygénation de la solution d'iodure. La solution peut alors bouillir pendant une longue période, (30 minutes au moins) sans que la moindre coloration d'iode apparaisse. On ajoute ensuite lentement le peroxyde à titrer sans faire cesser le reflux. On admet que le peroxyde réagit plus vite avec l'iodure qu'il ne se décompose. On laisse bouillir la solution pendant 5 minutes. On refroidit rapidement en diluant et on dose l'iode libre au thiosulfate.

Ce dosage est quantitatif, même pour les peroxydes relativement instables.

Nous déterminons donc ainsi la somme (peracide + peroxyde X). Par différence, en tenant compte des résultats du premier dosage, nous pouvons calculer la concentration en peroxyde X.

3 - DETERMINATION DE L'ACIDITE GLOBALE.

Nous dissolvons, dans 10 cm^3 d'alcool éthylique absolu neutre, un volume standard de l'échantillon, et nous dosons par une solution alcoolique de potasse, jusqu'au virage de la phénolphthaléine. Le volume de potasse versé dans le dosage correspond à la neutralisation de l'"acide heptanoïque"* initialement présent, du peracide

et de l'"acide heptanoïque" provenant de la décomposition du peroxyde X, catalysée par la potasse diluée



WITTIG et PIEPER (22) ont également admis, dans le cas du benzaldéhyde, que, lors du titrage à la soude diluée, le peroxyde X se décompose en l'acide correspondant.

Ce dernier dosage permet d'atteindre, également par différence, la concentration en "acide heptanoïque" initialement présent.

*

*

*

II - RESULTATS DES DOSAGES

A la fin d'une manipulation photochimique, dès l'extinction de la lampe, nous séparons très rapidement le vase à réaction de l'appareil, nous le plongeons tout aussitôt dans un mélange réfrigérant (glace + sel), et nous dosons à l'aide des méthodes précédemment décrites :

- 1) l'"acidité globale"
- 2) la somme des peroxydes
- 3) le peracide libre

Ces dosages ont été faits sur des prises d'essai de 1 cm^3 .

La comparaison entre l'oxygène consommé, mesuré à la burette lors de la réaction, et l'oxygène théoriquement consommé, calculé à partir des résultats des dosages, nous servira de méthode de contrôle. A une mole de peroxyde (peracide ou peroxyde X) correspond une mole d'oxygène ; à une mole d'acide correspond une demi-mole d'oxygène.

Nous avons, tout particulièrement, étudié les variations des concentrations des différents produits formés avec le degré d'avancement de la réaction, c'est-à-dire avec le nombre de moles d'oxygène consommé. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau n° 1. Les conditions expérimentales de la photo-oxydation étaient les suivantes :

- . heptaldéhyde pur
- . p_{O_2} voisine de 480 mm Hg
- . température de la phase liquide égale à 3°C .

TABLEAU n° 1

Durée (en minutes) de la photo-oxydation	1	2	4	6	10
10^4 x nombre de moles d'oxygène consommé mesuré à la burette	2	3,7	6,5	10,2	14,6
10^4 x nombre de moles d'oxygène consommé calculé	2,75	4,45	7,65	11,2	15,3
Ecart ΔO_2	0,75	0,75	1,15	1	0,7
10^4 x nombre de moles de PERACIDE	0,4	0,5	0,9	1	1,3
10^4 x nombre de moles de PEROXYDE X	1	2	3,1	4,4	5,9
10^4 x nombre de moles d'ACIDE LIBRE	2,7	3,9	7,3	11,6	16,2

Nous remarquons, sur ce tableau, que l'écart ΔO_2 est pratiquement indépendant du degré d'avancement de la réaction. Cet écart est simplement dû à une consommation d'oxygène, par réaction post-photochimique, entre la fin de l'irradiation et le début des dosages. L'erreur relative diminue donc avec le degré d'avancement, et le bilan devient de plus en plus satisfaisant.

La courbe représentative du pourcentage d'oxygène engagé dans les peroxydes en fonction de l'oxygène consommé (figure 7) nous permet d'estimer par extrapolation la répartition de l'oxygène dans les tout premiers stades de l'oxydation. Si nous traçons la courbe représentant le pourcentage d'oxygène peroxydique en fonction de l'oxygène consommé, mesuré à la burette (courbe b), à degré d'avancement nul, 77 % de l'oxygène sont engagés dans les peroxydes. Si nous traçons la courbe représentant le pourcentage d'oxygène peroxydique en fonction de l'oxygène consommé, calculé à partir des dosages (courbe a), à degré d'avancement nul, 60 % de l'oxygène sont engagés dans les peroxydes.

Ces courbes prouvent que le produit primaire de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde en phase liquide est un peroxyde. Néanmoins, il faut remarquer que l'extrapolation ne conduit pas à 100 % d'oxygène peroxydique, à degré d'avancement nul. Ceci est dû essentiellement à l'évolution du mélange réactionnel entre la fin de l'irradiation et le début des dosages (séparés par le temps relativement long nécessaire au démontage de l'appareil), et, peut-être aussi, au caractère non quantitatif de la réaction de dosage chimique du peracide.

*

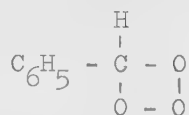
* *

*

B - ETUDE ANALYTIQUE PAR
SPECTROPHOTOMETRIE INFRA-ROUGE

Les dosages par iodométrie de l'oxygène actif montrent que, même aux tout premiers instants de la réaction, l'oxygène n'est pas localisé en totalité sur le seul peracide. Un autre peroxyde se développe dans le milieu organique, qui devient un mélange fort complexe. Dans un dernier stade, l'acide correspondant apparaît comme produit de décomposition de ce peroxyde intermédiaire. Seule la spectrophotométrie Infra-Rouge, se prêtant particulièrement bien à l'étude des systèmes en évolution, paraissait capable de nous apporter des renseignements sur la formation et la disparition de ces corps intermédiaires.

BRINER et ses collaborateurs (23) ont étudié, en 1954, l'auto-oxydation du benzaldéhyde par spectrophotométrie infra-rouge. Ces auteurs ont, d'abord, mis en évidence une bande nouvelle (1270 cm^{-1}), qu'ils ont attribuée à un produit intermédiaire instable, appelé "MOLOXYDE", de formule :



Peu de temps après, ils infirmaient cette attribution, la bande 1270 cm^{-1} appartenant en fait à l'acide perbenzoïque (24). Aucun autre produit intermédiaire que le peracide n'a donc été mis en évidence dans l'auto-oxydation du benzaldéhyde.

Pourtant, il est généralement admis, dans les nombreuses études d'auto-oxydation de l'acétaldéhyde, (cf. par ex. 20, 25) qu'un produit intermédiaire peroxydique, appelé peroxyde X, se forme par réaction d'addition équilibrée du peracide avec l'aldéhyde en grand excès.



Nous avons entrepris l'étude par spectrophotométrie infra-rouge de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde en phase liquide, à l'aide d'un spectrophotomètre infra-rouge PERKIN-ELMER modèle 221.

I - LES SPECTRES INFRA-ROUGES DE L'HEPTALDEHYDE ET
DES ACIDES HEPTANOÏQUE ET PERHEPTANOÏQUE

1 - SPECTRE INFRA-ROUGE DE L'HEPTALDEHYDE.

Le spectre de l'heptaldéhyde, purifié selon les méthodes indiquées dans la première partie, a été examiné à l'aide du spectrophotomètre, travaillant en simple faisceau. Le solvant utilisé dans toute notre étude est le tétrachlorure de carbone. Nous donnons un tableau des principales bandes de l'heptaldéhyde, en précisant, quand cela est possible, l'attribution.

TABEAU n° 2

FREQUENCES (en cm^{-1})	ATTRIBUTION
3443	Premier harmonique de $\nu_{\text{C=O}}$
2962, 2934, 2876, 2863 et 2818	Massif des CH aliphatiques*
2718	ν (C-H aldéhydique)**
1729	$\nu_{\text{C=O}}$
1466	δ_{CH_2}
1455	δ_{CH_3} antisymétrique
1410, 1388 et 1378	Bandes de faible importance, très difficilement attribuables, sauf peut-être la bande 1388 cm^{-1} attribuable au δ_{CH_3} symétrique.

* Ceci est en accord avec les mesures de POZEFSKY et COGGESHAL (27) qui, dans le cas de l'heptaldéhyde, décomposent le massif des CH aliphatiques en bandes de fréquences 2961, 2933, 2873, 2863 et 2820 cm^{-1} .

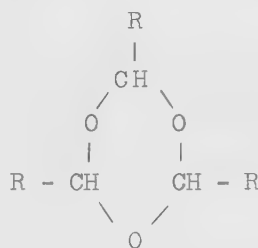
** Selon S. PINCHAS (28 et 29) l'apparition d'une bande aux environs de 2720 cm^{-1} et celle d'une bande d'absorption de C=O peuvent permettre de conclure à l'existence d'un groupement CHO.

Remarque : TRIMERISATION DE L'HEPTALDEHYDE.

Nous avons examiné, par spectrophotométrie infra-rouge également, l'heptaldéhyde aux différents stades de sa purification. Lors de ce contrôle, on remarque, en particulier, l'évolution d'un douplet de bandes de fréquences **1150** et **1113** cm^{-1} (la bande **1113** cm^{-1} étant la plus intense). L'intensité de ces deux bandes croît, tout d'abord, avec le nombre des distillations sous pression réduite d'Azote R (spectres 2 et 3 de la figure 8). Après une première distillation sous vide, ces deux bandes ont nettement diminué (spectre 4). Les effets d'une seconde distillation sous vide sur l'évolution du doublet varient avec la qualité de la première distillation. Parfois, on peut même observer une légère croissance des deux bandes après une deuxième distillation sous vide (spectre 6).

En outre, quand on laisse l'échantillon d'heptaldéhyde purifié, en solution dans CCl_4 , dans le faisceau infra-rouge, l'absorption du rayonnement provoque un échauffement de la solution. Ceci se traduit, d'abord, par la croissance du doublet, (comparer spectre 5 au spectre 4) puis par sa décroissance. Signalons que quelques autres bandes (**1360** et **1060** cm^{-1}) évoluent parallèlement à ce doublet, on doit les attribuer au même produit.

KAUFMANN et KIRSCHNEK (30) ont étudié, par cette même technique spectrophotométrique, la polymérisation des aldéhydes aliphatiques saturés, en chaîne longue, RCHO , et ils ont mis en évidence la formation d'un trimère de structure



avec $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$

Dans le cas particulier de l'heptaldéhyde, ces auteurs décrivent un doublet de bandes de fréquences **1153** et **1113** cm^{-1} .

Au cours des distillations successives sous pression réduite d'Azote R, il y a donc trimérisation dans le distillat, qui est maintenu à la température ambiante. On estime que 5 % de l'aldéhyde, au maximum, se trimérisent. Puis, au cours de la première distillation sous vide, les traces d'acide heptanoïque présent favorisent la dépolymérisation. Ces traces d'acide sont éliminées au cours de la distillation sous vide, toute nouvelle distillation ne peut plus provoquer de dépolymérisation. Ceci est en accord avec les observations de KAUFMANN et HIRSCHNEK. Ces auteurs ont signalé qu'il est nécessaire d'ajouter de faibles quantités d'acide à un aldéhyde trimérisé, pour qu'une distillation sous vide puisse provoquer la dépolymérisation.

Par ailleurs l'échauffement, par absorption infra-rouge, fait croître, tout d'abord, la réactivité de l'aldéhyde, donc sa polymérisation, puis, favorise ensuite la destruction du polymère thermiquement instable.

Le fait important pour nos études de vitesse de photo-oxydation est le suivant : au cours du stockage à 0°C, et sous la pression de vapeur saturante de la substance purifiée, l'aldéhyde se trimérise lentement (pour quelques pour cent). Le trimère ne possède pas les propriétés réductrices de l'aldéhyde, il y a donc décroissance de la vitesse initiale de photo-oxydation. Une simple distillation sous vide, en présence des traces d'acide formé également au cours du stockage, permet d'obtenir, à nouveau, la vitesse d'oxydation d'un aldéhyde fraîchement distillé.

Or il faut bien remarquer qu'une distillation sous vide, où le bouilleur, à la température ambiante, est relié au récepteur plongeant dans de l'air liquide par un simple tube de verre, a selon les théories classiques de la distillation, une "efficacité" pratiquement nulle. Il nous semblait donc, a priori, bien étonnant qu'un traitement aussi simple ait un tel succès.

2 - SPECTRES INFRA-ROUGES DES ACIDES HEPTANOÏQUE ET PERHEPTANOÏQUE.

Pour identifier les différentes bandes d'absorption de l'acide et du peracide heptanoïques dans le spectre de l'heptaldéhyde photo-oxydé, nous avons enregistré, au préalable, les spectres infra-rouges de ces produits.

L'acide perheptanoïque $C_6H_{13}C(O)OOH$ a été préparé par le procédé de PARKER, RICCIUTI, OGG et SWERN (31) : oxydation de l'acide heptanoïque, par l'eau oxygénée, en milieu sulfurique concentré. Nous avons ainsi obtenu des mélanges acide-peracide, à plus de 70 % en peracide.

En outre, il nous a paru prudent de comparer les spectres enregistrés à ceux de l'acide et du peracide perpalmitiques, qui sont des substances voisines de l'acide et du peracide heptanoïques (l'acide palmitique est l'acide aliphatique saturé, en chaîne droite et en $C_{16} : C_{15}H_{31}COOH$). Ces substances ont été préparées et étudiées par SWERN, WITNAUER, EDDY et PARKER (32).

α - ACIDE HEPTANOÏQUE.

Dans les conditions de dilution de nos études, l'acide existe essentiellement sous la forme dimère

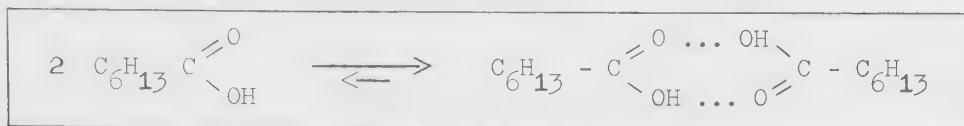


TABLEAU n° 3

FREQUENCES (en cm ⁻¹)	ATTRIBUTION	FREQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION DE L'ACIDE PALMITIQUE C ₁₅ H ₃₁ COOH
3541	ν _{OH} MONOMERE	3530
3000 ± 100	ν _{OH} DIMERE	2900
1760	ν _{C=O} MONOMERE	
1712	ν _{C=O} DIMERE	1712
1466	δ _{CH₂}	1468
1455	δ _{CH₃} antisymétrique	1460
1415	δ _{CH₂} caractéristique du groupement CH ₂ -COOH *	1414
1383	δ _{CH₃} symétrique	1378
1287		1287
1242		1240
1110		1117
940	Vibration de la liaison OH dans et hors le plan du CO	940

* Selon SINCLAIR et coll. (33).

β - ACIDE PERHEPTANOÏQUE.

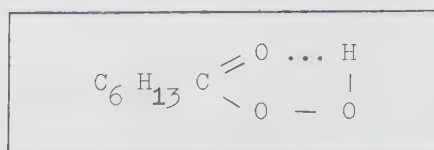


TABLEAU n° 4

FREQUENCES (en cm ⁻¹)	ATTRIBUTION	FREQUENCES DES BANDES D'ABSORPTION DE L'ACIDE PERPAIMITIQUE C ₁₅ H ₃₁ C(O)OOH
3280	ν _{OH} chélaté	3280
1748	ν _{C=O} chélaté	1748
1466	δ _{CH₂}	1468
1455	δ _{CH₃} ANTISYMETRIQUE	1460
1423		1429
1383	δ _{CH₃} SYMETRIQUE	1379
1158		1145
1100		1109
863	Vibration de la liaison - O - O -	870

II - SPECTRE INFRA-ROUGE DE L'HEPTALDEHYDE PHOTO-OXYDE

L'heptaldéhyde, purifié selon les procédés précédemment décrits, est photo-oxydé dans le réacteur de notre montage (cf. 1^{ère} Partie). Il est soumis à l'irradiation ultraviolette (λ voisin de 3 000 Å), en contact avec de l'oxygène, dont la pression est, selon les manipulations, égale à la pression atmosphérique ou à 480 mmHg. La température de la phase liquide est maintenue égale à 2° ou 3°C, selon les cas.

En cours de photo-oxydation, nous prélevons des échantillons que nous diluons immédiatement dans du tétrachlorure de carbone, préalablement refroidi à 0°C. Nous obtenons ainsi des solutions, dont le pourcentage en "heptaldéhyde photo-oxydé" varie entre 4 et 8 %, selon les manipulations. Ces études sont poursuivies jusqu'à ce que environ 10 % d'aldéhyde soient consommés. Les solutions examinées à l'infra-rouge peuvent donc contenir, au maximum, 0,4 à 0,8 % de produits d'oxydation.

Ces solutions, introduites dans des cellules d'épaisseur fixe (0,2 et 1 mm), soigneusement bouchées, sont examinées au spectrophotomètre, travaillant en simple faisceau. Nous pouvons ainsi enregistrer l'évolution du mélange réactionnel en fonction du degré d'avancement de la réaction.

Dans de nombreux cas, nous avons préféré faire une série de photo-oxydations indépendantes, et examiner l'heptaldéhyde oxydé en fin de ces réactions de durée variable (figure 9). Nous n'utiliserons que dans des cas exceptionnels la méthode différentielle, l'appareil travaillant alors en double faisceau (figures 11 et 12).

Après arrêt du barbotage d'oxygène et extinction de la lampe, on peut également étudier l'évolution thermique du mélange réactionnel, en laissant, par exemple, la cellule contenant la solution du dernier échantillon prélevé lors de la photo-oxydation, dans le faisceau infra-rouge. On peut, également, opérer par prélèvement d'échantillons du mélange réactionnel, évoluant à température ambiante. L'aspect qualitatif des phénomènes est indépendant du procédé employé (figures 10, 12).

L'enregistrement des spectres d'absorption est fractionné en domaines de fréquences très étroits, de telle sorte que les peroxydes ne se décomposent pratiquement pas pendant l'enregistrement.

Nous avons dressé le tableau (cf. tableau n° 4) des bandes d'absorption, qui varient de façon très nette, soit au cours de la photo-oxydation, soit au cours de

l'évolution thermique du mélange réactionnel. Ce tableau ne contient pas les bandes d'absorption de l'heptaldéhyde lui-même, qui n'évoluent que très peu, car la consommation en aldéhyde n'est jamais supérieure à 10 %, au cours de la photo-oxydation.

Nous ne mentionnons pas non plus dans ce tableau les bandes attribuables à la chaîne carbonée, en particulier

- . les bandes des vibrations de valence des liaisons CH aliphatiques de fréquences comprises entre 3 000 et 2 700 cm^{-1}
- . les bandes de vibrations de déformation du groupe CH_2 (vers 1466 cm^{-1})
- . les bandes de vibrations de déformation symétrique et antisymétrique du groupe CH_3 (respectivement vers 1383 et 1455 cm^{-1})

Ces bandes sont communes à tous les corps présents, et leur étude ne peut fournir aucun renseignement sur l'évolution du milieu.

TABLEAU n° 5

FREQUENCES (en cm^{-1})	FORME DE LA BANDE	EVOLUTION EN COURS DE PHOTO-OXYDATION	EVOLUTION THERMIQUE APRES PHOTO-OXYDATION	ATTRIBUTION
3694				EAU
3618	FINE			PEROXYDE X
3582	FINE			PEROXYDE X
3541	EPAULEMENT puis BANDE FINE	 **		ACIDE MONOMERE
3465 $\pm$ 10	LARGE			PEROXYDE X
3280	FINE			PERACIDE
3000 $\pm$ 100	TRES LARGE			ACIDE DIMERE
1778 *				PEROXYDE X
1762 *			 **	PEROXYDE X et ACIDE MONOMERE (1760)
1712 *				ACIDE DIMERE

* Pour étudier ces trois bandes, qui apparaissent comme des épaulements de la bande de valence du CO aldéhydique ($1729 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$), nous avons utilisé la technique de compensation par double faisceau, en mettant dans le faisceau "échantillon" la solution d'heptaldéhyde photo-oxydé et dans le faisceau "référence" la solution d'heptaldéhyde de départ (figures 11 et 12).

** Par une flèche en pointillé, nous indiquons une évolution probable, que l'on ne peut pas nettement observer expérimentalement.

TABLEAU n° 5 (Suite)

FREQUENCES (en cm^{-1})	FORME DE LA BANDE	EVOLUTION EN COURS DE PHOTO-OXYDATION	EVOLUTION THERMIQUE APRES PHOTO-OXYDATION	ATTRIBUTION
1423				PERACIDE
1415				ACIDE DIMERE
1287	Epaulement d'une bande de CCl_4 au début photo-oxydation			ACIDE
1242				ACIDE
1145	FINE			PEROXYDE X (et peracide 1158)
1110		* *		ACIDE
1080	LARGE			PEROXYDE X (et peracide 1100)
940				ACIDE
863			* *	PERACIDE et PEROXYDE X

* *

Par une flèche en pointillé, nous indiquons une évolution probable, que l'on ne peut pas nettement observer expérimentalement.

La comparaison des tableaux n° 2 et 4 nous permet de reconnaître les bandes du mélange réactionnel qui appartiennent, en fait, à l'acide heptanoïque, à savoir les bandes de fréquences

- 3541 cm^{-1} (Forme MONOMERE)

- 3000, 1712, 1415, 1287*, 1242*, 1110* et 940* cm^{-1} (Forme DIMERE).

On ne peut observer la bande 1760 cm^{-1} du CO monomère, car elle coïncide avec une importante bande du peroxyde X à 1762 cm^{-1} (Voir plus loin). Remarquons encore que, même après dilution dans le CCl_4 , la forme dimère reste prépondérante. Toutes ces bandes augmentent simultanément, aussi bien en cours de photo-oxydation que lors de l'évolution thermique, ce qui est tout à fait compatible avec leur attribution.

En outre, la comparaison des tableaux n° 3 et 4, et l'examen du comportement des bandes nous permettent de reconnaître les bandes attribuables au peracide heptanoïque. Les fréquences de ces bandes sont

- 3280, 1423 et 863 cm^{-1} .

On remarquera qu'on ne peut observer, par exemple, la bande de vibration de valence du CO chélaté à 1748 cm^{-1} , car elle se superpose à la bande 1729 cm^{-1} de l'aldéhyde, dans les études en simple faisceau, et elle n'apparaît que comme un épaulement peu net de la bande 1762 cm^{-1} du peroxyde X dans les études en double faisceau. Remarquons encore que la bande 863 cm^{-1} , attribuable à la vibration de la liaison peroxydique - O - O -, est commune au peracide et au peroxyde X.

Le comportement des 2 bandes 3280 et 1423 cm^{-1} , qui croissent en début de photo-oxydation, puis restent constantes, et décroissent lors de l'évolution thermique, s'interprète bien, si on les attribue au peracide. Nous verrons, plus loin, comment il est possible de s'assurer que ces mêmes bandes n'appartiennent pas aussi au peroxyde X.

Par contre, nous n'identifierons pas les fréquences 1145 et 1080 cm^{-1} à celles des bandes du seul peracide (1158 et 1100 cm^{-1}), car les bandes correspondantes, lors de la photo-oxydation, continuent à croître, alors que le peracide a atteint une concentration stationnaire (comme le démontre par exemple la bande 3280 cm^{-1} attribuable, sans ambiguïté, au peracide). Néanmoins les bandes du peracide contribuent à l'évolution des bandes 1145 et 1080 cm^{-1} .

Nous pouvons encore identifier, dans ce tableau n° 4, la bande de fréquence 3694 cm^{-1} . Il est facile de vérifier que cette bande appartient à l'eau présente dans le mélange réactionnel.

* Il est difficile de préciser, si ces bandes appartiennent exclusivement à la forme dimère de l'acide.

Il reste donc, dans le tableau n° 4, un certain nombre de bandes, que l'on ne peut attribuer, ni à l'acide, ni au peracide, ni à l'eau. Ce sont les bandes de fréquences :

- 3618, 3582 et 3465 cm^{-1}
- 1778 et 1762 cm^{-1}
- 1145 et 1080 cm^{-1}

Ces bandes se développent toutes de façon identique, lors de la photo-oxydation, et elles disparaissent au cours de l'évolution thermique du mélange réactionnel. On doit donc les attribuer à un produit instable, soit parce que ce produit se décompose thermiquement, soit parce qu'il est neutralisé, ou plutôt estérifié, par l'acide heptanoïque formé en cours de photo-oxydation.

A ces basses températures (2 - 3°C), la photo-oxydation d'un aldéhyde ne peut provoquer l'apparition de quantités notables d'un alcool, ceci par décarboxylation de l'acide perheptanoïque. Il est, d'ailleurs, impossible d'attribuer toutes les bandes mises en évidence à un alcool primaire. En outre et surtout, la disparition de ces bandes s'accompagne de la croissance des bandes de l'acide. Il n'y a pas consommation d'acide, et l'estérification d'un alcool ne peut être le phénomène prépondérant. Les bandes mises en évidence doivent plutôt être attribuées à un peroxyde thermiquement instable.

En outre, nous avons déjà signalé qu'il est possible de préparer une solution de peracide heptanoïque à 70 % (en concentration) dans l'acide heptanoïque. En ajoutant, dans une cellule infra-rouge, une solution d'heptaldéhyde en excès, à une solution du mélange (acide + peracide) dans du tétrachlorure de carbone, nous voyons disparaître des spectres enregistrés, de façon quasi-immédiate, toutes les bandes du peracide (3280, 1748 et 1423 cm^{-1}), et apparaître simultanément les bandes que nous venons d'attribuer à "un peroxyde instable" (cf., par exemple, figure 13). Or le peroxyde X, dans le cas de l'acétaldéhyde, a été défini comme produit d'addition du peracide et de l'aldéhyde (cf., par exemple, (25)).

En conclusion, nous devons attribuer les bandes de fréquences :

- 3618, 3582 et 3465 cm^{-1}
- 1778 et 1762 cm^{-1}
- 1145 et 1080 cm^{-1}

au peroxyde X, qui se forme en quantités relativement importantes comme le montrent, par ailleurs, les dosages chimiques. Nous préciserons, plus loin, l'attribution de ces différentes fréquences.

REMARQUES.

L'étude spectrophotométrique de la réaction d'addition (heptaldéhyde + peracide) permet de vérifier que les bandes 3280 et 1423 cm^{-1} appartiennent bien au seul peracide.

Cette même étude n'a, par contre, aucune valeur cinétique par suite de la présence, à l'instant initial, d'acide heptanoïque, qui catalyse la formation de peroxyde X. WITTIG et PIEPER (22), en 1941, montrèrent que l'acide benzoïque catalyse l'addition de l'acide perbenzoïque au benzaldéhyde, et WATERS et WICKHAM-JONES (35) confirmèrent ce résultat, en assurant que cette réaction est catalysée aussi bien par les acides (acide trichloracétique) que par les bases (pyridine).

* *

*

Outre l'identification des produits intermédiaires de photo-oxydation, la spectrophotométrie infra-rouge permet de suivre l'évolution de la concentration du peracide et de l'acide dans le mélange réactionnel, pendant et après l'oxydation photo-chimique. Quant au peroxyde X, très difficilement isolable, il est tout aussi difficile de déterminer les coefficients d'extinction correspondant aux différentes bandes d'absorption. Néanmoins, on peut étudier, en valeurs relatives, les variations de concentration du peroxyde X avec le temps.

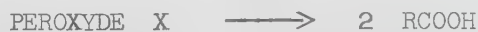
On admet généralement (2, 3, 4), que la réaction en chaînes de photo-oxydation des aldéhydes conduit à la formation primaire du peracide. La spectrophotométrie infra-rouge fournit un argument nouveau à cette hypothèse. En effet le peracide atteint une concentration stationnaire, alors que la concentration du peroxyde X continue à croître. Ceci est mis en évidence par la figure 9, où l'on a représenté les spectres d'échantillons prélevés au bout de 10, 20, 40 et 60 minutes de photo-oxydation de l'heptaldéhyde pur.

La croissance du peracide, produit primaire, est en effet limitée par la réaction d'addition avec l'aldéhyde



En présence d'un grand excès d'aldéhyde, la réaction 1 est très rapide, et le peracide atteint donc une concentration stationnaire.

Le peroxyde X atteint ensuite une concentration stationnaire (cf. fig. 11) car il se décompose thermiquement en deux molécules d'acide.



On remarque que le développement des bandes de l'acide se fait aux dépens des bandes du peroxyde X. L'acide se dimérise dès sa formation, et il s'établit un équilibre entre forme monomère et forme dimère.

REMARQUE IMPORTANTE : ESTIMATION DE LA QUANTITE D'EAU FORMEE AU COURS DE PHOTO-OXYDATION.

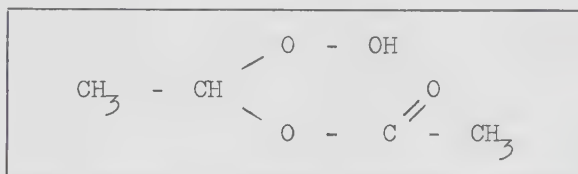
La figure 9 met en évidence la croissance de la bande 3694 cm^{-1} de l'eau, en cours de photo-oxydation. Il est impossible de déduire du spectre infra-rouge la relation quantitative entre l'eau formée et le temps de photo-oxydation, car, dans ce domaine des faibles densités optiques, les mesures sont très aléatoires. Néanmoins, pour évaluer grossièrement la quantité d'eau formée, nous avons enregistré le spectre correspondant à une solution d'eau dans l'heptaldéhyde à 2 pour mille en volume (spectre 6)

Nous montrons ainsi que la quantité d'eau formée au cours d'une photo-oxydation de 60 minutes est, en tous cas, inférieure à 2 pour mille en volume. Nous verrons l'importance de cette évaluation dans la recherche de l'auto-inhibiteur se formant en cours de photo-oxydation.

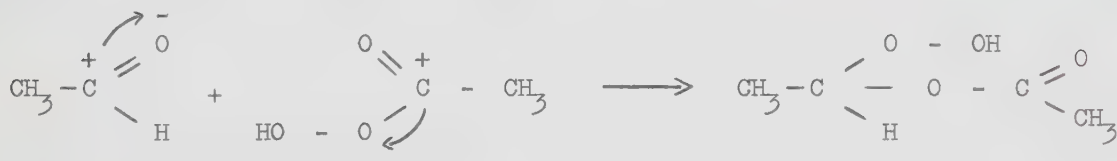
Nous remarquons, sur la figure 10, que la bande 3694 cm^{-1} reste constante au cours de l'évolution thermique du mélange réactionnel. Ceci confirmerait les hypothèses de SHIMOMURA et NIWA (5), qui ont étudié la photo-oxydation du butyraldéhyde, et selon lesquels l'eau n'est pas un produit de réactions secondaires, mais se forme lors de la photo-oxydation.

III - STRUCTURE DU PEROXYDE X

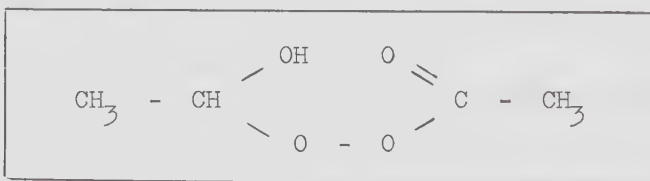
La structure du peroxyde X est encore l'objet de controverses. Dans la littérature scientifique anglaise, les auteurs et, tout particulièrement, BAWN et WILLIAMSON (20) attribuent au peroxyde X, dérivé de l'acétaldéhyde, la structure d'un hydro-peroxyde



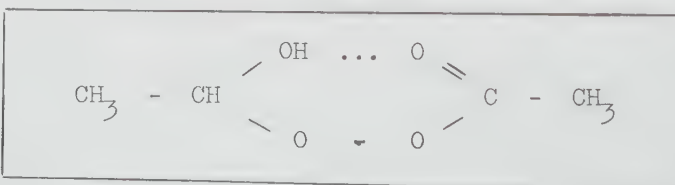
Ils interprètent sa formation ainsi :



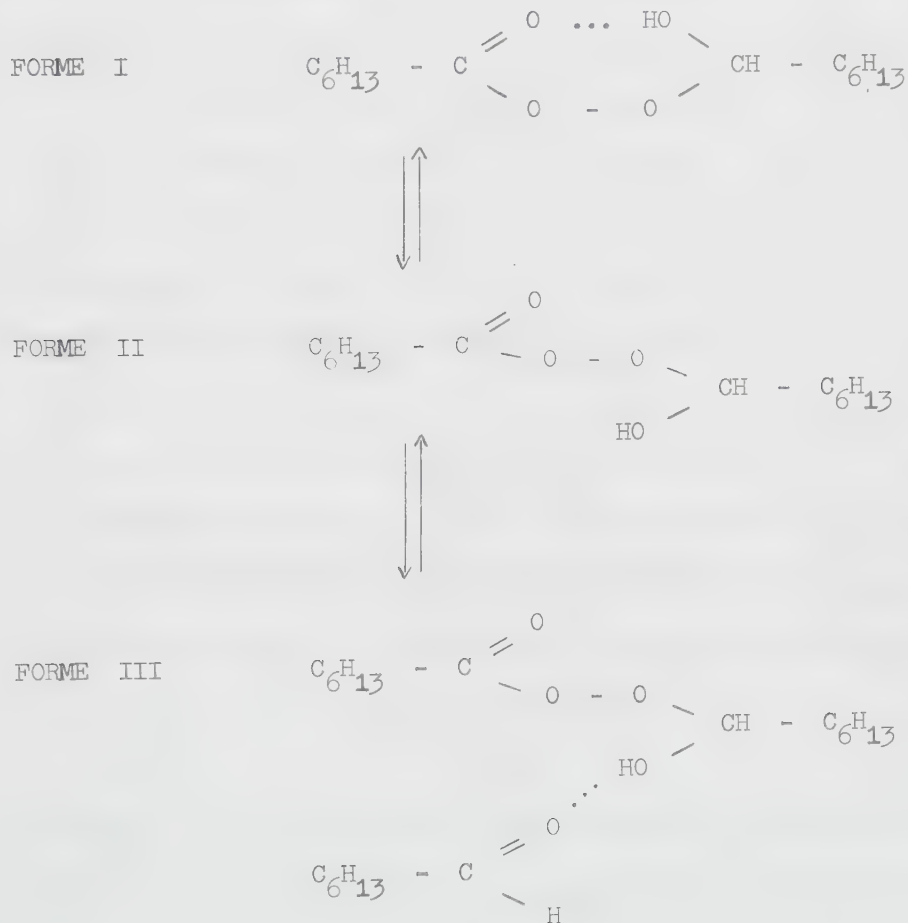
Par contre, de nombreux auteurs (25, 26, 37) ont admis, comme D'ANS, DOSSOW et MATTNER (38), toujours dans le cas du dérivé de l'acétaldéhyde, que le peroxyde X est un vrai peroxyde de structure



D'ANS, DOSSOW et MATTNER (38) ont proposé les premiers une structure de vrai peroxyde, car ils avaient observé la réaction négative du peroxyde X dérivé de l'acétaldéhyde avec le tetracétate de plomb, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, ce qui est caractéristique des vrais peroxydes. Plus tard, PHILIPPS, FROSTICK et STARCHER (25) attribuent aussi à ce même peroxyde X une structure de vrai peroxyde, en supposant probable une chélation par liaison intramoléculaire par pont hydrogène :



Nous allons montrer que les positions des bandes d'absorption infra-rouge du peroxyde X, dérivé de l'heptaldéhyde, suggèrent, en présence d'heptaldéhyde en excès, l'existence d'un équilibre entre les trois formes suivantes :

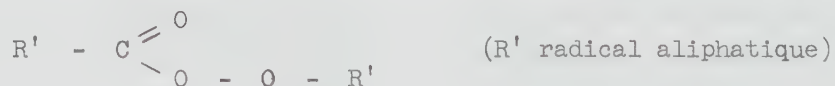


Nous avons attribué les bandes du peroxyde **X** mises en évidence expérimentalement aux vibrations suivantes

TABLEAU n° 6

FREQUENCES (en cm^{-1})	ATTRIBUTION
3618	Vibration de valence de la liaison OH de la forme II
3582	Vibration de valence de la liaison OH de la forme I
3465 ± 10	Vibration de valence de la liaison OH de la forme III
1778	Vibration de valence de la liaison C=O des formes II et III
1762	Vibration de valence de la liaison C=O de la forme I
1145 et 1080	Vibration de déformation des 2 types de liaisons C-O existant dans les 3 formes
863 *	Vibration de la liaison -O-O-

Il paraît raisonnable d'attribuer la fréquence 1778 cm^{-1} à la vibration de valence de la liaison C=O des formes II et III du peroxyde **X**. En effet, cette fréquence est très voisine de la fréquence 1783 cm^{-1} , observée dans le cas des peresters,



et attribuée par DAVIDSON (39) à la vibration du groupement carbonyle CO. Or, les formes II et III du peroxyde **X** ont une structure très voisine de celle d'un perester (si l'on fait abstraction du groupement OH secondaire assez éloigné, dans ces formes, du carbonyle). On attribuera alors la fréquence 1762 cm^{-1} à la vibration de valence du carbonyle chélaté de la forme I. Il faut donc admettre que cette chélation n'est pas très énergétique.

* Cette bande est évidemment commune au peracide et au peroxyde **X**. Nous l'avons indiqué dans ce tableau à titre de complément.

En fait, en examinant la figure 11, on se rend compte combien il est difficile d'assurer l'existence de deux bandes 1778 et 1762 cm^{-1} . Une bande unique serait relativement symétrique. Au contraire l'aspect très dissymétrique du massif, caractérisé par $\bar{\nu}_{\text{max}} = 1778$, du spectre 1 laisse déjà supposer l'existence d'un épaulement de la bande 1778 cm^{-1} . Puis, quand la bande 1778 cm^{-1} se développe, le massif peut se résoudre en deux bandes symétriques, dont les maxima sont voisins de 1778 et 1762 cm^{-1} , et qui augmentent parallèlement (spectres 1, 2, 3, 4). Les spectres 5, 6 et 7 montrent que la bande 1762 cm^{-1} devient plus importante que celle à 1778 cm^{-1} . Ceci s'explique par une contribution de la bande 1760 cm^{-1} de l'acide monomère au développement de cette bande 1762 cm^{-1} . Pour mettre en évidence la faible contribution de la vibration $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ monomère de l'acide à la bande 1762 cm^{-1} , nous avons enregistré, sur cette même figure (11), le spectre 8 d'une solution d'acide heptanoïque dans CCl_4 . Cette solution contient, à peu près, la même quantité d'acide que le mélange réactionnel après 170 minutes de photo-oxydation, c'est-à-dire lors de l'enregistrement du spectre 7 (Comparer les bandes $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ dimère des spectres 7 et 8). Ce spectre 8 montre que la bande 1762 cm^{-1} n'est pas attribuable au seul monomère de l'acide.

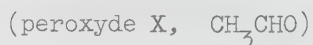
La fréquence 1778 cm^{-1} , attribuée au CO libre des formes II et III correspond à la majorité des molécules de peroxyde X, qui dès leur formation se lient aux molécules d'aldéhyde (forme III). Etant donné que les coefficients d'extinction des 2 bandes $\bar{\nu}_{(\text{CO})}$ doivent être du même ordre de grandeur, la bande (1778 cm^{-1}) apparaîtra en début de photo-oxydation comme plus importante que la bande (1762 cm^{-1}). Puis, le peroxyde X atteignant une concentration stationnaire alors que l'acide apparaît sous forme monomère, la bande 1762 devient la plus intense.

La déformation du massif considéré au cours de la photo-oxydation ne permet pas d'attribuer ce massif à un seul produit. En outre, au cours de l'évolution thermique, la concentration en forme monomère reste pratiquement constante, donc sa contribution à la bande 1762 reste également constante. Si nos attributions sont correctes, on doit avoir une décroissance parallèle de tout le massif, ce qui est le cas (cf. spectres 1, 2, 3, 4 de la figure 11).

En conclusion on peut tout aussi bien résoudre le massif en deux bandes : (1778 cm^{-1}) attribuable au peroxyde X et (1762 cm^{-1}) attribuable au peroxyde X et à l'acide monomère) que dire, plus simplement, que la chélation provoque un élargissement de la bande 1778 cm^{-1} , avec glissement vers les petites fréquences.

Les bandes 3618 , 3582 et 3465 cm^{-1} sont, par contre, beaucoup plus facilement attribuables. La fréquence 3618 cm^{-1} correspond au groupement OH secondaire libre (forme II). La fréquence 3582 cm^{-1} est attribuée au groupement OH chélaté de la forme I.

La chélation provoquerait donc un abaissement de la fréquence de vibration de l'OH secondaire ; on retrouve donc le caractère de chélation peu énergétique. Quant à la bande large $3465 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, on peut l'attribuer à la liaison OH de la forme III, formant pont hydrogène avec une molécule d'aldéhyde. Il est encore raisonnable de supposer une association du peroxyde X avec l'aldéhyde en grand excès, plutôt qu'une association entre les molécules de peroxyde X. D'ailleurs BAWN et WILLIAMSON (20) signalent l'existence du composé d'addition



Il faut remarquer qu'on ne peut effectivement fixer au peroxyde X qu'une seule molécule d'aldéhyde par pont hydrogène.

Toute interprétation des bandes 1145 et 1080 cm^{-1} serait très aléatoire.

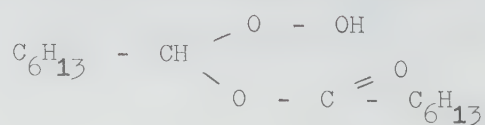
Par ailleurs, A.V. KARYAKIN (26), en 1961, a étudié tout particulièrement les fréquences de vibration des chaînes C-O-O-H et C-O-O-D et a donné le tableau suivant *

TABLEAU n° 7

C O O H			C O O D		
liaisons	calculé	observé	liaisons	calculé	observé
-O-O-	886 cm^{-1}	880	-O-O-	873 cm^{-1}	855
-C-O-	1156	1155	-C-O-	1156	1155
O-O-H	1321	1325	O-O-D	997	995
O-H	3450	3450	O-D	2539	2550

Les bandes 3450 et 1156 étant très intenses dans le cas de la chaîne C O O H .

L'étude par spectrophotométrie infra-rouge montre qu'il est impossible d'attribuer une structure d'hydroperoxyde au peroxyde X, c'est-à-dire la structure



* Ces valeurs sont correctes en l'absence de liaison intramoléculaire par pont hydrogène.

car

- on n'observe pas toutes les fréquences caractéristiques de la chaîne
- C O O H

- si on attribuait la bande 3465 cm^{-1} du peroxyde X à un groupement OH libre d'un hydroperoxyde (3450), on ne saurait plus attribuer les bandes de fréquences 3618 et 3582 cm^{-1} . En outre, la bande 3465 cm^{-1} est beaucoup trop large pour être attribuée à un OH libre

- le groupement CO de la forme hydroperoxyde n'ayant plus les caractéristiques d'un carbonyle d'un perester, on ne pourrait plus interpréter l'apparition du massif à 1778 cm^{-1} .

REMARQUE : DECOMPOSITION THERMIQUE DU PEROXYDE X

Le principal argument des auteurs (20), qui assurent que le peroxyde X est un hydroperoxyde, réside dans le fait que ce peroxyde X se décomposerait spontanément en l'anhydride correspondant, par un mécanisme de deshydratation interne



Une telle deshydratation ne peut s'imaginer facilement avec la structure de vrai peroxyde.

Lors de l'étude par spectrophotométrie I.R. de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde et de l'évolution thermique du mélange réactionnel, aucune bande attribuable à l'anhydride heptanoïque n'apparaît de façon très nette. L'anhydride heptanoïque possède, entre autres, deux bandes d'absorption intenses de fréquences 1821 et 1753 cm^{-1} attribuables au groupement $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$. La figure 11 montre qu'après 170 minutes de photo-oxydation la bande 1821 cm^{-1} est totalement absente, alors que le mélange réactionnel contient déjà des quantités relativement importantes d'acide.

Lors de l'étude de l'évolution thermique de l'heptaldéhyde photo-oxydé, nous avons soigneusement examiné le domaine $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$, où se trouve la bande la plus intense du spectre de l'anhydride heptanoïque (1040 cm^{-1}). Nous avons observé l'apparition et la disparition d'une bande à 1040 cm^{-1} de très faible intensité et peu significative. D'autre part il est difficile d'attribuer à l'anhydride la bande 1819 cm^{-1} qui apparaît sur le spectre 5 de la figure 11, car à cette bande devrait être associée la bande 1753 cm^{-1} qui n'apparaît pas. Comme nous le verrons plus loin, nous préférons attribuer cette bande 1819 cm^{-1} au peroxyde de diheptanoyle.

Il semble donc que l'anhydride, s'il apparaît, atteint une concentration stationnaire très faible. Pour interpréter cette "faible concentration" d'anhydride, on peut proposer, a priori, deux hypothèses.

- a) - le peroxyde **X** se deshydrate en anhydride, qui réagit très rapidement avec l'eau de deshydratation pour donner l'acide
- b) - l'anhydride est un produit secondaire de la décomposition thermique du peroxyde **X**.

Or, on sait que l'hydratation, en solution diluée, d'un anhydride aliphatique de haut poids moléculaire est toujours lente. L'anhydride heptanoïque ne peut donc être qu'un produit secondaire de décomposition du peroxyde **X**, le produit principal étant l'acide heptanoïque.

Nous verrons, dans la 4ème partie, comment l'on peut expliquer la formation d'acide par décomposition du peroxyde **X**, considéré comme "vrai peroxyde".

REMARQUE : IDENTIFICATION DU PEROXYDE de DI-HEPTANOYLE

Le spectre (5) de la figure **11** a été enregistré après une évolution thermique de 100 minutes du mélange réactionnel, obtenu par photo-oxydation de l'heptaldéhyde pendant 170 minutes. Nous voyons apparaître un doublet de bande à 1784 cm^{-1} et 1819 cm^{-1} , la bande 1784 cm^{-1} étant la plus intense. Il est tout à fait possible que ce doublet de bandes soit dû à la formation, en faible concentration, de peroxyde de di-heptanoyle $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO-O-O-CO-C}_6\text{H}_{13}$, corps relativement stable, et dont on peut aisément expliquer la formation (cf. 4ème partie). On sait, en effet, qu'un tel peroxyde aliphatique possède un doublet de bandes attribuables au groupement -CO-O-O-CO- et situées, d'après DAVIDSON (39), à 1813 et 1786 cm^{-1} .

REMARQUE : ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE LA PHASE GAZEUSE

Cette étude chromatographique très sommaire a été entreprise dans le seul but de rechercher d'éventuelles traces de gaz carbonique dans la phase gazeuse, après une photo-oxydation. Il s'agit là uniquement d'une étude qualitative.

L'analyse chromatographique a été faite à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER modèle 154, à détection par thermistances. La colonne chromatographique, constituée par deux mètres de silice, était chauffée à 49°C, et le gaz porteur utilisé était l'hélium. Quand on introduit un échantillon de la phase gazeuse, après un pic très important, dû à l'oxygène, il apparaît un deuxième pic, que l'on attribue sans difficultés au gaz carbonique.

En conclusion, des traces de gaz carbonique sont présentes dans la phase gazeuse.

C O N C L U S I O N S

Lors de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde en phase liquide, il y a forma-
tion primaire de l'acide perheptanoïque



Le peracide donne ensuite, par une réaction équilibrée d'addition avec l'aldéhyde,
le peroxyde X



Cet équilibre est très déplacé vers la droite, car l'aldéhyde est en grand excès.

Le peroxyde **X** se décompose ensuite en l'acide correspondant, c'est-à-dire
l'acide heptanoïque, qui se dimérise dès sa formation :



Cette décomposition provoque un déplacement de l'équilibre (2) par abaissement de la
concentration d'un constituant de cet équilibre, à savoir le peroxyde **X**.

Etant donné que, seule la réaction (1) consomme de l'oxygène, et que, dans
nos expériences cinétiques, la vitesse de photo-oxydation sera déterminée à partir de
mesures d'absorption d'oxygène, il est clair que nous étudierons ainsi la cinétique
de la réaction primaire de photo-oxydation de l'heptaldéhyde en acide perheptanoïque.

* *

*

T r o i s i è m e P a r t i e

-:-:-:-

E T U D E D E L A V I T E S S E E T D U M E C A N I S M E

D E L A R E A C T I O N A L ' I N S T A N T I N I T I A L

-:-:-:-:-

I - ETUDE CINETIQUE A L'INSTANT INITIAL

A - EXPERIENCES PRELIMINAIRES

1 - DEROULEMENT D'UNE MANIPULATION PHOTOCHIMIQUE ET ALLURE GENERALE DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS.

La lampe est préalablement chauffée à une température constante de 40°C, par circulation rapide de la solution de sulfate de cuivre. Selon le mode opératoire décrit précédemment, nous allumons la lampe recouverte d'un cache. Au bout de 30 minutes, l'arc est stabilisé. Entre temps, par circulation de la solution de sulfate de cobalt et de sulfate de nickel, nous thermostats le vase à réaction à la température choisie.

Le choix du volume d'aldéhyde heptylique irradié est régi par des conditions de bon fonctionnement de la pompe à oxygène. Si ce volume est trop important, la perte de charge introduite par la traversée de la phase liquide dépasse les possibilités de la pompe. Nous avons adopté un volume de 5 cm³.

Cette quantité d'aldéhyde est "pipetée" du récipient de stockage et transvasée dans le réacteur. On vide soigneusement tout l'appareil. On introduit ensuite l'oxygène purifié à la pression désirée, les robinets R₁, R₂, R₃, indiqués sur la figure 3, étant ouverts. Lorsque la pression d'oxygène p_{O₂} atteint la valeur fixée, on ferme R₁. On ferme R₂ et on met les deux cellules d'électrolyse sous tension. Après un très court dégagement gazeux, l'équilibre des pressions est établi, le contact pointe de tungstène - mercure, dans le manostat, étant réalisé. On met alors en marche la pompe à oxygène. La phase liquide se sature alors en oxygène. Un nouveau dégagement gazeux rééquilibre les pressions. Selon un mode opératoire que nous justifierons plus loin, nous enlevons alors le cache, et la réaction photochimique commence. Nous notons la consommation d'oxygène en fonction du temps (mesures de 15 en 15 secondes).

Après la saturation de la phase liquide par l'oxygène, quand l'équilibre des pressions est rétabli, la lampe étant encore masquée, nous sommes dans les conditions d'étude de la vitesse d'oxydation thermique pure. Quand nous enlevons le cache,

la vitesse de dissolution de l'oxygène croît progressivement et atteint, au bout d'un laps de temps généralement très court (de l'ordre de 15 secondes), une valeur maximale que nous appellerons "vitesse photochimique initiale" (cf. figure 14). Cette phase transitoire de croissance de la vitesse de dissolution doit son existence à deux faits :

a) les concentrations stationnaires des radicaux libres ne s'établissent pas instantanément ; or, nous verrons plus loin que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des radicaux $\text{RCO}_3\cdot$ ou $\text{RCO}\cdot$.

b) l'appareil mesure la vitesse de dissolution de l'oxygène gazeux dans la phase liquide ; cette vitesse ne devient égale à la vitesse réelle de réaction qu'en régime stationnaire.

D'une manière analogue, lorsqu'on éteint la lampe, il s'établit, pendant un laps de temps relativement plus long que précédemment, un régime non stationnaire, avant que la vitesse de dissolution ne reprenne une valeur constante (cf. figure 14).

Tous les résultats présentés ici ne se rapportent qu'à des vitesses d'absorption d'oxygène mesurées lorsqu'un régime "stationnaire" est établi. En effet, bien que par phénomène d'auto-inhibition (cf. 4ème partie) la vitesse photochimique décroisse plus vite que ne le laisserait prévoir la consommation d'aldéhyde, la décroissance de cette vitesse, pendant un intervalle de temps de l'ordre de 3 minutes, est expérimentalement insensible. On peut donc admettre qu'un régime stationnaire est effectivement établi.

Réaction thermique.

On veut atteindre la vitesse de la réaction purement photochimique ; on s'efforce donc de diminuer l'importance de l'oxydation thermique. Dans ce but, on choisira une température de réaction basse (voisine de $2-3^\circ\text{C}$) et on diluera l'heptaldéhyde dans un solvant.

Néanmoins, dans certaines conditions très particulières d'étude, nous devons tenir compte d'une certaine vitesse thermique non négligeable devant la vitesse photochimique. Dans ce cas, la vitesse d'absorption d'oxygène, mesurée sous irradiation, représente la vitesse globale d'oxydation de l'heptaldéhyde.

Comme nous le montrera l'étude cinétique rapportée plus loin, la photo-oxydation de l'heptaldéhyde relève d'un mécanisme en chaînes par radicaux libres, et il est très vraisemblable que la réaction thermique relève du même mécanisme, au processus d'initiation près. La vitesse de la réaction photochimique est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée, c'est-à-dire que la rupture des chaînes implique la disparition des porteurs de chaînes deux à deux.

Dans ce cas, il est facile de montrer (cf. (40) p. 198) que la vitesse globale V_g d'oxydation sous irradiation est liée à la vitesse V_{ph} de photo-oxydation et à la vitesse V_{th} d'oxydation thermique par la relation :

$$V_g^2 = V_{ph}^2 + V_{th}^2$$

La forme mathématique de l'expression entraîne que la correction de "réaction obscure" ne diminue que très peu la valeur mesurée de la vitesse globale sous irradiation.

Il est donc parfois nécessaire d'étudier quantitativement l'oxydation thermique de l'heptaldéhyde, pour pouvoir appliquer cette correction de "réaction obscure". Une telle étude est extrêmement délicate, car la grande sensibilité de la réaction thermique aux traces d'impuretés rend les résultats médiocrement reproductibles.

Au cours d'une manipulation, nous pouvons déterminer successivement la vitesse d'oxydation thermique pré-photochimique, la vitesse globale sous irradiation et la vitesse d'oxydation thermique post-photochimique. En règle générale, l'étude des vitesses pré-photochimiques a été sommaire, car, pour éviter la formation de l'auto-inhibiteur, nous n'avons effectué que des mesures rapides. Par contre, nous avons examiné avec beaucoup de soins les vitesses post-photochimiques. Il est à remarquer que la vitesse post-photochimique est toujours supérieure à la vitesse pré-photochimique. Une telle observation se rencontre fréquemment dans la littérature.

Dans nos premières séries de mesures, nous faisons systématiquement précéder toute oxydation photochimique par une oxydation thermique. Nous avons abandonné par la suite cette manière de procéder, mais nous avons fait la remarque suivante : dans le cas d'une oxydation purement thermique, l'établissement d'un régime stationnaire, où la vitesse thermique est sensiblement constante, est relativement lent (plusieurs minutes). Par conséquent, si nous irradiions la phase liquide dès qu'elle est en contact avec l'oxygène, on peut admettre que l'établissement des concentrations stationnaires des radicaux libres est essentiellement le fait de l'initiation photochimique ; on peut donc admettre que l'on mesure une vitesse de réaction purement photochimique.

Phénomène d'auto-inhibition.

L'irradiation immédiate de la phase liquide, dès son contact avec l'oxygène, a un deuxième avantage. Il est maintenant bien admis que l'oxydation de certains aldéhydes est auto-inhibée (cf. par exemple (1), (3)). Nous avons entrepris une étude de ce phénomène d'auto-inhibition (cf. 4ème partie) car la nature de l'auto-inhibiteur n'avait pas été élucidée jusqu'à présent. Nous vérifions aisément que, dans le cas de

l'heptaldéhyde, la décroissance de la vitesse photochimique est plus rapide que ne le laisserait prévoir la consommation d'aldéhyde.

Cet "auto-inhibiteur" est un produit de l'oxydation de l'heptaldéhyde, et son existence n'est pas liée au processus d'initiation ; il apparaît donc tout aussi bien au cours de l'oxydation thermique qu'au cours de la photo-oxydation. Si nous laissons l'oxydation thermique se poursuivre avant l'irradiation, nous ne mesurons plus une vitesse photochimique initiale, mais la vitesse de la réaction inhibée.

En conclusion, nous définissons la "vitesse photochimique initiale" * comme la vitesse maximum de dissolution de l'oxygène lorsque nous irradiions la phase liquide dès son contact avec l'oxygène. Ainsi :

- a) la réaction thermique a une vitesse très faible ; nous mesurons donc une vitesse purement photochimique.
- b) nous opérons dans des conditions où les produits inhibiteurs formés n'interviennent pratiquement pas.

En outre, comme nous nous attachons à déterminer des vitesses photochimiques initiales, chaque mesure a été faite sur une manipulation indépendante.

2 - INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION.

Nous avons déjà dit qu'une agitation "suffisante" était une condition requise pour que la vitesse de dissolution de l'oxygène dans la phase liquide représente effectivement la vitesse de réaction. L'agitation est "suffisante" quand les phénomènes de diffusion de l'oxygène dans la phase liquide ne règlent plus la vitesse de dissolution, qui devient alors indépendante de la vitesse d'agitation.

Nous nous sommes donc assurés que, dans nos manipulations, la mesure de la vitesse de réaction n'est pas faussée par des phénomènes de diffusion en étudiant l'influence de l'intensité d'agitation sur la vitesse de photo-oxydation, dans les conditions expérimentales suivantes :

* Nous représenterons, dorénavant, la vitesse photochimique initiale par V_o

$p_{O_2} = 470 \text{ mm Hg}$

Solution d'heptaldéhyde
dans le n-décane à 40 %
en volume

Température de la phase
liquide comprise entre
2 et 3 °C

$p_{O_2} = 106 \text{ mm Hg}$

heptaldéhyde pur

Température de la phase
liquide comprise entre
2 et 3 °C

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau n° 8 et représentés par la courbe de la figure 15, l'intensité d'agitation étant repérée par la vitesse de pompage de l'oxygène en circuit fermé (mesurée en nombre d'allers et retours des pistons par minute). A partir d'une certaine vitesse minimum de pompage, la vitesse photochimique devient effectivement indépendante de l'agitation. Cette vitesse minimum de pompage est d'autant plus élevée que la réaction est plus rapide et que la pression d'oxygène est plus petite (car l'efficacité de la pompe décroît alors). Nous nous sommes toujours placés dans des conditions d'agitation plus énergique que le minimum nécessaire (150 A.R. mn^{-1}), tout au moins tant que la pression d'oxygène était supérieure à 100 mm Hg environ. A des pressions plus basses, auxquelles l'efficacité de la pompe décroît fortement, il est difficile d'affirmer que l'agitation était tout-à-fait suffisante pour qu'on mesure exactement la vitesse limite ; il n'est donc pas exclu qu'en-dessous de 100 mm Hg environ, les vitesses mesurées soient un peu erronées par défaut, ceci d'autant plus que la pression d'oxygène est plus basse.

TABEAU n° 8

	Vitesse agitation (nombre d'allers et retours des pistons par minute)	78	106	123	136
$p_{O_2} = 470 \text{ mmHg}$	V_o ($\text{cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$)	1,95	2,4	2,5	2,6
$p_{O_2} = 106 \text{ mmHg}$	Vitesse agitation	92	120	134	145
	V_o	0,7	1,3	1,5	1,5

3 - VITESSE PHOTOCHEMIQUE, CRITERE DE PURETE.

L'oxydation photochimique présente une telle sensibilité aux impuretés que la mesure de sa vitesse constitue un excellent critère de pureté.

Partant d'un échantillon n'ayant subi aucun traitement, nous effectuons des distillations successives sous pression réduite d'azote R, chaque distillation étant suivie d'une distillation sous vide pour éliminer les graisses. Après chaque distillation, nous mesurons la vitesse photochimique. Par élimination progressive d'impuretés inhibitrices, impuretés soit étrangères, soit produites par réaction de l'aldéhyde lui-même, la vitesse photochimique croît avec le nombre des distillations successives.

Nous donnons, par exemple, l'évolution de la vitesse photochimique initiale V_0 pour un échantillon EASTMAN KODAK, catégorie "WHITE LABEL" (B.P. 40-42°C/10 mm Hg).

TABEAU n° 9

Nombre de distillations sous pression réduite	V_0 $\text{cm}^3 \text{O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$
0	3,96 - 4,10
1	4,45 - 4,65
2	4,65

Quand la vitesse photochimique devient indépendante du nombre de distillations, le produit est admis être "cinétiquement" pur.

* *

*

La reproductibilité de nos mesures de vitesse est estimée à $\pm 10\%$ dans les conditions les plus défavorables. Nous insistons sur le fait que nos résultats n'ont de valeur comparative que dans une même série de manipulations. Le "vieillissement" de la lampe ou des solutions filtrantes ou toute modification technique de l'appareillage change évidemment les résultats en valeur absolue.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

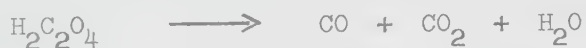
Nos expériences ont été effectuées entre 2 et 18°C et à des pressions d'oxygène comprises entre 50 et 720 mm Hg, sur l'heptaldéhyde pur ou en solution dans le décane normal. L'intensité lumineuse reçue par la phase liquide réactionnelle est essentiellement due aux radiations 2967 Å, 3023 Å et 3130 Å (cf. 1ère partie).

Les volumes d'oxygène absorbé ont été mesurés à la température du laboratoire thermostaté (21°C) et à la pression de l'expérience. Nous avons ramené ces volumes à la pression de 760 mm Hg. Les vitesses réactionnelles sont exprimées en centimètres cubes d'oxygène (760 mm Hg, 21°C) consommé par minute dans les 5 cc de phase liquide.

1 - ACTINOMETRIE ET RENDEMENT QUANTIQUE.

Pour la détermination de l'intensité lumineuse absorbée par la phase liquide, nous avons adopté la méthode actinométrique.

Les mesures actinométriques reposent sur la décomposition photochimique de l'acide oxalique sensibilisée par le sulfate d'uranyle (41, 42, 43, 44, 45)



La solution actinométrique adoptée contient 0,01 mole de sulfate d'uranyle par litre et 0,05 mole d'acide oxalique par litre. Avec un tel excès d'acide oxalique et un taux de conversion de cet acide inférieur à 60 %, PITZER, GORDON, WILSON (44) assurent que la réaction parasite de réduction des ions uranyle UO_2^{++} en ions uranux U^{4+} est négligeable devant la réaction de photolyse de l'acide oxalique. Le rendement quantique de cette photolyse peut être considéré comme constant entre 2500 Å et 3500 Å. Nous adopterons comme valeur 0,58 dans le cas d'une solution agitée (41).

Pour assurer que l'irradiation se fait dans les mêmes conditions géométriques que lors des études de photo-oxydation, nous introduisons un volume de solution actinométrique égal à celui des échantillons photo-oxydés (5 cm³) dans le vase à réaction, placé comme il doit l'être dans les manipulations photochimiques. Le vase à réaction est thermostaté par la circulation du même filtre photochimique ($\text{SO}_4\text{Co} + \text{SO}_4\text{Ni}$), aux environs de 20°C. Nous assurons une agitation énergique de la phase liquide par un barbotage d'azote R.

Nous dosons l'acide oxalique présent, avant et après irradiation, par des solutions titrées de permanganate de potassium N/10 et N/50.

Les résultats de nos déterminations sont rassemblés dans le tableau n° 10.

TABLEAU n° 10

Temps d'irradiation en minutes	30	60	120
Nombre de moles d'acide oxalique photolysées(dans 5 cc)	$0,08 \times 10^{-4}$	$0,12 \times 10^{-4}$	$0,27 \times 10^{-4}$
Nombre d'Einstein absorbés par la phase liquide (5cc)par minute	$4,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$

Nous adopterons comme valeur moyenne de l'intensité lumineuse absorbée par la phase liquide :

$$I \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$$

soit

$$I \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Par le jeu des réflexions multiples sur le cylindre elliptique, les rayons incidents traversent la phase liquide jusqu'à absorption totale, et ceci quelle que soit la densité optique de la phase liquide. En fait, dans une phase liquide de faible densité optique, la part d'intensité lumineuse absorbée par les réflexions sur le miroir d'aluminium et par les passages à travers les parois de pyrex devient importante. Néanmoins, en première approximation, on peut admettre que l'intensité lumineuse absorbée par la solution actinométrique est effectivement l'intensité absorbée par un volume égal d'heptaldéhyde, pur ou en solution dans le n-décane.

Nous ne voulons déterminer ici que l'ordre de grandeur du rendement quantique global moyen dans le domaine spectral

$$2900 \text{ Å} < \lambda < 3200 \text{ Å}$$

Le rendement quantique global moyen est défini comme le rapport de la vitesse photochimique V_0 à l'intensité lumineuse absorbée I

$$\Phi = \frac{V_o}{I}$$

L'intensité lumineuse étant déterminée indépendamment par des mesures actinométriques, la connaissance de la vitesse photochimique, relative à certaines conditions expérimentales, permet le calcul du rendement quantique Φ rapporté à ces mêmes conditions. Nous donnons un exemple de ce calcul, la vitesse photochimique étant mesurée dans les conditions expérimentales suivantes :

$p_{O_2} = 683 \text{ mm Hg}$
température de la phase liquide = 3°C
heptaldéhyde pur

Dans ces conditions

$$V_o = 4,76 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$$

soit

$$V_o = 19,6 \times 10^{-5} \text{ mole O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$$

Le rendement quantique moyen sera, en tenant compte de

$$I = 4 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1} :$$

$$\Phi = \frac{V_o}{I} = \frac{19,6 \times 10^{-5}}{4 \times 10^{-7}}$$

$$\Phi \approx 500$$

Nous pouvons conclure, en toute certitude, que le rendement quantique global moyen est très supérieur à 1.

2 - INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE.

a) Mesure du pouvoir de transmission des grilles optiques.

L'intensité lumineuse incidente peut être réduite en entourant le vase à réaction, par exemple, avec des grilles optiques. Ces grilles sont obtenues à partir de toiles métalliques noircies par dépôt de noir de carbone, ceci pour éviter des réflexions parasites. Ces grilles présentent des taux de transmission variables, dans de larges limites, avec la grosseur relative des fils et des mailles. Pour mesurer le taux de transmission, nous disposons de trois méthodes :

- détermination actinométrique,

- mesure de la densité optique d'un échantillon de toile à l'aide du spectrophotomètre JOBIN et YVON,
- mesure sur agrandissement photographique de la toile métallique (on admet alors que le pouvoir de transmission est simplement égal au rapport de la surface des espaces vides à la surface totale de la grille).

La première méthode manque de sensibilité, elle n'a pas été employée. Les deux autres méthodes sont parfaitement concordantes, sauf dans des cas très particuliers. Pour les toiles très fines, la troisième méthode n'est plus valable, car il intervient des phénomènes de diffraction. Pour les toiles très lâches (par exemple la grille 6), l'examen d'un échantillon de surface relativement faible au spectrophotomètre n'a plus de sens. Pour comparer les deux méthodes, nous donnons le tableau n° 11 des mesures des taux de transmission.

TABLEAU n° 11

Grille	1	2	3	4	5	6
Mesures au spectrophotomètre	33 %	47 %	42,5 %	53,5 %	67 %	-
Mesures sur agrandissement photographique	37 %	47 %	41 %	56 %	69 %	77 %

b) Résultats des mesures.

Les résultats relatifs à des manipulations faites dans les conditions suivantes :

- p_{O_2} voisine de 460 mm Hg
- température de la phase liquide voisine de 3°C
- heptaldéhyde pur

sont rassemblés dans le tableau n° 12, et illustrés par la figure 16.

TABLEAU n° 12

Grille n°	1	3	2	5	6
Pouvoir de transmission	33 %	41 %	47 %	67 %	77 %
$\left(\frac{I}{I_0}\right)^{1/2} *$	0,57	0,64	0,68	0,82	0,88
$\frac{(V_0)_I}{(V_0)_{I_0}}$	0,57	0,59	0,66	0,82	0,89

La vitesse photochimique initiale est donc proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

3 - INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE.

Les conditions de nos expériences ont été les suivantes :

- température de la phase liquide voisine de 3°C,
- $50 < p_{O_2} \text{ mm Hg} < 700$ environ.

Dans une même série d'expériences, l'intensité lumineuse était maintenue constante. Nous avons effectué des mesures cinétiques, soit avec de l'heptaldéhyde pur, soit avec une solution à 20 % en volume d'heptaldéhyde dans du décane normal.

a) Cas de l'heptaldéhyde pur.

Nous avons effectué deux séries indépendantes de mesures, l'une dans un

* I_0 est l'intensité lumineuse maximum absorbée par la phase liquide et I est l'intensité réduite par interposition de grilles optiques.

domaine de "basses" pressions, l'autre dans un domaine de pressions "notables" d'oxygène.

TABLEAU n° 13

Série "basses pressions"							
Pression d'oxygène (mm Hg)	50	67	85	108	152	212	
$\text{cm}^3 \text{O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \left(\frac{\text{V}_0}{5 \text{ cm}^3} \right)^{-1}$	0,62	0,85	1,15	1,50	1,98	2,48	
Série "pressions notables"							
Pression d'oxygène (mm Hg)	239	356	442	452	526	593	683
$\text{cm}^3 \text{O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \left(\frac{\text{V}_0}{5 \text{ cm}^3} \right)^{-1}$	3,24	3,84	4,36	4,43	4,50	4,72	4,76

Bien que les conditions expérimentales n'aient pas été rigoureusement identiques dans ces deux séries de mesures, nous avons regroupé tous les résultats du tableau n° 13 sur la figure 17 (courbe (1)).

b) Cas d'une solution à 20 % en volume d'heptaldéhyde dans du sécane normal.

Nos résultats sont consignés dans le tableau n° 14 et la figure 17 (courbe (2)).

TABLEAU n° 14

Pression d'oxygène (mm Hg)	52	84	118	244	351	474	539	542	617	713
$\text{cm}^3 \text{O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \left(\frac{\text{V}_0}{5 \text{ cm}^3} \right)^{-1}$	0,61	0,69	0,90	1,11	1,11	1,12	1,11	1,17	1,05	1,03

Les deux courbes de la figure 17 montrent que, lorsque la pression d'oxygène croît, la vitesse initiale de la réaction augmente de moins en moins vite et tend finalement à devenir indépendante de la pression d'oxygène, ceci d'autant plus rapidement que la concentration de l'heptaldéhyde est plus faible.

4 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'HEPTALDEHYDE.

Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'heptaldéhyde sur la vitesse de photo-oxydation, dans les conditions expérimentales suivantes :

- solvant : décane normal
- intensité lumineuse constante,
- température de la phase liquide voisine de 3°C,
- $1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole } \cdot l^{-1} < 7,45$

Nous avons effectué deux séries de mesures, l'une à 106 mm Hg, l'autre à 475 mm Hg de pression d'oxygène.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau n° 15 et représentés sur la figure 18.

TABLEAU n° 15

$p_{O_2} = 106 \text{ mm Hg}$	$(RCHO)_0 \text{ mole } \cdot l^{-1}$	1,49	2,18	3,72	4,47	5,96	7,45
	% en volume	20	40	50	60	80	100
	$\text{cm}^3 O_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \frac{V_0}{(5\text{cm}^3)^{-1}}$	0,94	1,31	1,46	1,67	1,70	1,68
$p_{O_2} = 475 \text{ mm Hg}$	$(RCHO)_0 \text{ mole } \cdot l^{-1}$	1,49	2,98	4,47	5,96	7,45	
	$\text{cm}^3 O_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \frac{V_0}{(5\text{cm}^3)^{-1}}$	1,12	2,26	3,34	4,25	4,65	

Les deux courbes de la figure 18 montrent que, lorsque la concentration d'heptaldéhyde croît, la vitesse initiale de photo-oxydation augmente de moins en moins vite et tend finalement à devenir indépendante de la concentration d'heptaldéhyde, ceci d'autant plus rapidement que la pression d'oxygène est plus faible.

* *

*

Les courbes des figures 17 et 18 ont des allures semblables et montrent que la pression d'oxygène et la concentration d'heptaldéhyde ont des influences

cinétiques symétriques. Elles mettent, en particulier, en évidence deux cas limites :

a) aux plus fortes valeurs du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_O}$, la vitesse initiale V_O tend à devenir indépendante de la pression d'oxygène et proportionnelle à la concentration initiale d'aldéhyde

$$V_O \longrightarrow V_{O_A} = k_A \cdot I^{1/2} (RCHO)_O \quad (A)$$

b) aux plus faibles valeurs du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_O}$, la vitesse initiale de photo-oxydation tend, au contraire, à devenir indépendante de la concentration initiale d'aldéhyde et proportionnelle à la pression d'oxygène

$$V_O \longrightarrow V_{O_B} = k_B \cdot I^{1/2} p_{O_2} \quad (B)$$

5 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Nous avons étudié, à intensité lumineuse constante, l'influence de la température (entre 2 et 17°C environ) sur la vitesse initiale de photo-oxydation de l'heptaldéhyde, à "forte" valeur et à "faible" valeur du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_O}$.

a) Etude à $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_O} = \underline{161 \text{ mm Hg} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l.}}$

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

$$\begin{aligned} p_{O_2} &= 480 \text{ mm Hg} \\ (RCHO)_O &= 2,98 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (soit 40 \% en volume)} \end{aligned}$$

Les résultats obtenus dans deux séries successives de manipulations, sont rassemblés dans le tableau n° 16.

TABLEAU n° 16

	t °C	2,2	8,5	13,2	17,2
1ère série	$\text{cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \frac{V_O}{(5 \text{ cm}^3)^{-1}}$	2,52	2,88	3,44	3,92
	t °C	2,5	7,5	11,3	16,5
2ème série	$\text{cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot \frac{V_O}{(5 \text{ cm}^3)^{-1}}$	2,59	3,07	3,41	3,90

On constate (cf. fig.19, courbe a) que $\log V_0$ varie à peu près linéairement avec $\frac{10^3}{T^\circ K}$, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction dans ces conditions :

$$\underline{E_a = 4,5 \pm 0,5 \text{ Kcal/mole}}$$

$$\text{b) Etude à } \frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0} = \underline{14,2 \text{ mm Hg} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l.}}$$

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

$$\begin{aligned} p_{O_2} &= 106 \text{ mm Hg} \\ (RCHO)_0 &= 7,45 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \text{ (heptaldéhyde pur)} \end{aligned}$$

Dans le cas particulier de ces mesures, dès que la température de la phase liquide est supérieure à 5°C, la vitesse d'oxydation thermique n'est plus négligeable devant la vitesse photochimique. Pour appliquer la correction de "réaction obscure", nous avons été amenés à mesurer les vitesses thermiques pré- et post-photochimiques. La vitesse post-photochimique étant supérieure à la vitesse pré-photochimique, nous avons adopté comme valeur moyenne de la vitesse thermique la moyenne géométrique des vitesses pré- et post-photochimiques. En effet, dans une détermination d'énergie d'activation la vitesse de réaction intervient par son logarithme. Nous avons défini le logarithme de la vitesse moyenne comme la moyenne arithmétique des logarithmes des vitesses pré- et post-photochimiques (cf. figure 20).

Les résultats de deux séries successives sont rassemblés dans le tableau n° 17.

TABLEAU n° 17

	t °C	2	5,5	11	13,3
1ère série	$V_{\text{globale}} \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$	1,54	1,57	1,57	1,56
	$V_{\text{thermique}}$	0,35	0,43	0,68	0,81
	V_0	1,50	1,50	1,34	1,38
2ème série	t °C	2,6	5	12,7	15,5
	$V_{\text{globale}} \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$	1,57	1,57	1,72	1,83
	$V_{\text{thermique}}$	0,36	0,41	0,77	0,95
	V_0	1,53	1,52	1,54	1,50

Les résultats de ces expériences très délicates montrent que, dans ces conditions, la vitesse photochimique initiale varie très peu avec la température ; elle décroît peut-être, mais très légèrement, quand la température augmente. L'énergie d'activation apparente de la réaction est alors pratiquement nulle ou très légèrement négative (cf. fig. 19, courbe b) :

$$\underline{E_b = - 0,5 \pm 1 \text{ Kcal/mole}}$$

REMARQUE :

Quelques résultats expérimentaux relatifs à l'oxydation thermique sont mis en évidence par la figure 20.

- au cours d'une même manipulation, la vitesse post-photochimique est bien toujours supérieure à la vitesse pré-photochimique.
- dans les conditions expérimentales de la détermination de E_b , les énergies d'activation sont :

$$\begin{array}{lll} E_{\text{pré-photochimique}} & \# & 10,5 \text{ Kcal.mole}^{-1} \\ E_{\text{post-photochimique}} & \# & 13 \text{ Kcal.mole}^{-1} \end{array}$$

L'énergie d'activation de l'oxydation thermique du n décanal, mesurée par COOPER et MELVILLE (4) est égale, en moyenne, à 11,5 Kcal.mole.

C - COMPARAISON DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX
A CEUX DE Mc NESBY et DAVIS

Comme nous l'avons précédemment précisé, J.R. Mc NESBY et T.W. DAVIS (1) ont étudié, en 1954, l'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde en phase liquide, certaines de leurs conditions expérimentales étant différentes de celles adoptées dans ce travail.

Une première différence concerne la nature de l'irradiation : Mc NESBY et DAVIS employant une lampe à vapeur de mercure émettant 95 % de l'énergie lumineuse sous forme de radiation 2537 Å. Nous rappelons que, dans le présent travail, l'irradiation est essentiellement due aux radiations 2967 Å, 3023 Å et 3130 Å.

Le choix du solvant dans l'étude de l'influence de la concentration de l'heptaldéhyde sur la vitesse photochimique constitue une deuxième différence. Mc NESBY et DAVIS ont utilisé comme solvant du cyclohexane. Or, ce corps présente une forte tension de vapeur dans le domaine de température étudiée *. On ne peut donc admettre qu'à la température de 29°C adoptée, la tension de la phase liquide est négligeable devant la pression d'oxygène considérée (528 mm Hg). Il est donc impossible d'assurer que la vitesse de dissolution de l'oxygène n'est pas limitée par un phénomène physique de diffusion à travers la phase gazeuse. Par contre, le choix du n-décane comme solvant élimine un tel inconvénient **.

Enfin, toutes les expériences de Mc NESBY et DAVIS ont généralement été conduites à une température voisine de 30°C, alors que dans nos manipulations, la température de la phase liquide était, le plus souvent, voisine de 3°C.

Malgré les différences précitées dans les conditions expérimentales, certains de nos résultats expérimentaux sont compatibles avec certaines observations de Mc NESBY et DAVIS. Ces auteurs ont en effet montré que :

- la vitesse d'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde pur est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée et le rendement quantique de la réaction est élevé ;
- en solution dans le cyclohexane, à une pression d'oxygène de 528 mm Hg et à 29°C, cet aldéhyde s'oxyde photochimiquement à une vitesse qui est sensiblement proportionnelle à sa concentration ;

* la tension de vapeur du cyclohexane à 30°C est de 121,3 mm Hg

** la tension de vapeur du n-décane à 30°C est de 2,1 mm Hg

- l'énergie d'activation déterminée dans les conditions suivantes :

$$p_{O_2} = 600 \text{ mm Hg}$$

aldéhyde pur

$$20,5 < t^{\circ}\text{C} < 32$$

est voisine de 4 Kcal/mole.

Par contre, nous avons observé des faits fort différents de ceux relatés par Mc NESBY et DAVIS en ce qui concerne l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

Rappelons, en effet, que nous avons trouvé que la vitesse d'oxydation photo-chimique de l'heptaldéhyde augmente tout d'abord avec la pression d'oxygène, puis tend vers une limite.

Selon Mc NESBY et DAVIS, à 28,5°C et avec l'aldéhyde pur, cette vitesse serait tout d'abord proportionnelle à la pression d'oxygène, puis en deviendrait indépendante entre 200 et 400 mm Hg, tandis qu'elle serait à nouveau proportionnelle à la pression d'oxygène au-delà de 400 mm Hg (cf. fig. 21). Ce dernier résultat surprenant, que nous n'avons pas confirmé, n'avait été observé dans aucune autre réaction de photo-oxydation d'aldéhyde et il paraissait difficile d'interpréter l'influence complexe de la pression d'oxygène relatée par Mc NESBY et DAVIS.

Mais il convient de noter, qu'en fait, les résultats expérimentaux de ces auteurs présentent une dispersion notable (cf. fig. 21), de sorte qu'il est difficile d'en dégager des relations cinétiques précises. Etant donné les difficultés qu'on rencontre pour obtenir un degré de pureté suffisant de l'heptaldéhyde, il est possible que l'aldéhyde employé par Mc NESBY et DAVIS ait contenu des traces variables d'impuretés inhibitrices.

On remarquera, enfin, que ces auteurs n'ont pas étudié l'influence de la concentration d'aldéhyde et de la température à de "faibles" valeurs de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$.

* *

*

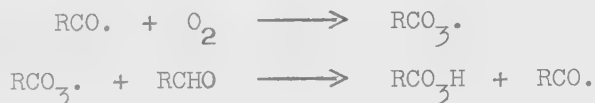
II - MECANISME REACTIONNEL A L ' INSTANT INITIAL

A - SCHEMA CINETIQUE PROPOSE

La première conclusion qui s'impose, dès l'examen de nos résultats expérimentaux, est la suivante : l'heptaldéhyde s'oxyde selon un mécanisme en chaînes. En effet :

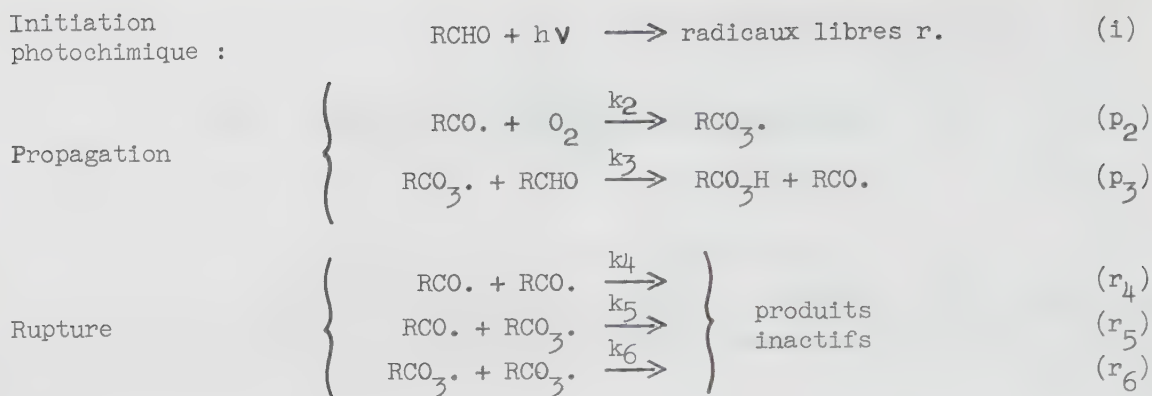
- le rendement quantique global est très largement supérieur à 1 ;
- la réaction est extrêmement sensible à des traces de substances inhibitrices.

Dès 1934, BÄCKSTRÖM (46) a suggéré, pour l'oxydation de divers aldéhydes, les processus de propagation suivants :

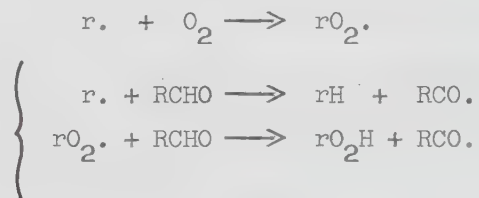


Vers 1951-54, FILLET, NICLAUSE et LETORT (2), COOPER et MELVILLE (4) et INGLES et MELVILLE (3) ont proposé des mécanismes détaillés pour représenter l'oxydation photochimique de l'acétaldéhyde, du n-décanal et du benzaldéhyde, respectivement. Ces mécanismes impliquent les processus de propagation précités. Ils sont du même type que ceux proposés, à partir de 1946, par BOLLAND, GEE, BATEMAN et les autres chercheurs de la BRITISH RUBBER PRODUCER'S RESEARCH ASSOCIATION (47, 48, 49) pour l'oxydation, en phase liquide, d'oléfines non conjuguées.

Nous allons montrer que l'heptaldéhyde s'oxyde selon un mécanisme en chaînes tout à fait analogue à celui des autres aldéhydes. Le schéma cinétique proposé sera donc :



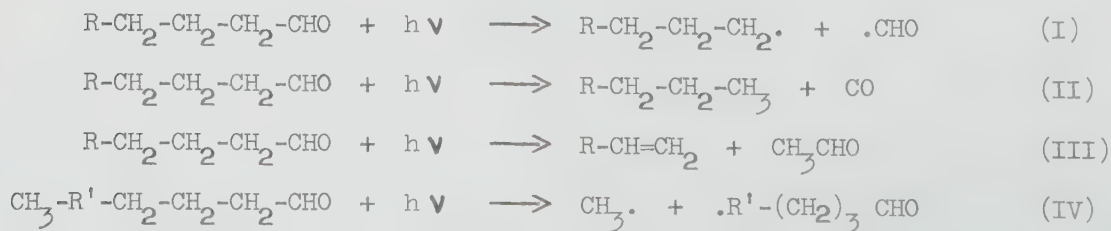
La nature chimique exacte des radicaux $r.$ formés par l'initiation photochimique importe peu, car, si l'un ou l'autre, ou les deux ne sont pas des porteurs de chaînes, ils réagissent avec l'aldéhyde, avant ou après fixation d'oxygène, pour donner un porteur de chaîne RCO.



Remarque :

On ne rencontre que rarement dans la littérature des études de photolyse, en phase liquide, d'aldéhydes aliphatiques à longue chaîne carbonée ; les difficultés d'analyse des échantillons photolysés semblent être un obstacle majeur. Par contre, les études de photolyse d'aldéhydes, en phase gazeuse, sont beaucoup moins rares (50, 51, 52, 53, 54).

L'écriture symbolique du processus d'initiation photochimique (1) masque en fait une grande complexité. En phase gazeuse, un aldéhyde aliphatique peut se décomposer photochimiquement selon 4 processus primaires :



BLACET et CALVERT, examinant la photolyse du butyraldéhyde (50, 51), inhibée ou non par la vapeur d'iode, ont obtenu les résultats suivants, relatifs aux rendements respectifs des quatre processus.

TABLEAU n° 18

longueurs d'onde des radiations de photolyse		3130 Å	2537 Å
rendement du processus	I	0,35	0,31
	II	0,017	0,33
	III	0,16	0,30
	IV	0,005	0,015
rendement global		0,53	0,96

A 3130 Å, seuls les processus (I) et (III) sont importants ; et il faut encore remarquer que 47 % des molécules de butyraldéhyde, activées par la radiation 3130 Å, se desactivent sans décomposition, soit par collision, soit par fluorescence, soit même, dans le cas des aldéhydes à longue chaîne carbonée, par dégradation interne de l'énergie d'activation.

Si nous admettons que la nature et que l'importance relative des différents processus primaires sont indépendants de l'état gazeux ou liquide de l'aldéhyde et de la longueur de sa chaîne carbonée, et si nous ne tenons pas compte des perturbations que la présence d'oxygène provoque probablement *, le processus d'initiation photochimique de l'oxydation de l'heptaldéhyde peut être :

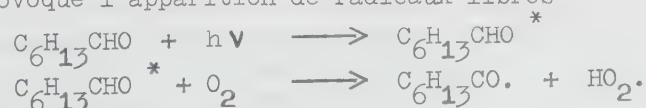
- une coupure en deux radicaux :



- un cracking avec production d'un hydrocarbure éthylénique :



- une activation, suivie d'une collision avec l'oxygène moléculaire, ce qui provoque l'apparition de radicaux libres



* en présence d'oxygène, les molécules activées peuvent donner naissance, par collision avec les molécules d'oxygène, à des radicaux libres.

CALCUL DE LA VITESSE D'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE.

Une analyse cinétique rigoureuse du schéma précédent serait très complexe. Il n'existe pas de forme analytique simple de l'expression de la vitesse photochimique. Le calcul se simplifie considérablement grâce aux deux hypothèses suivantes, que l'on est en droit de faire :

- a - les radicaux libres sont en concentrations quasi-stationnaires ;
- b - les chaînes sont longues ; cette dernière hypothèse se traduit par

$$k_2 (RCO_2 \cdot) (O_2) = k_3 (RCO_3 \cdot) (RCHO)_0$$

En effet, les processus de propagation p_2 et p_3 se répètent alors un grand nombre de fois avant qu'intervienne un processus de rupture de chaînes.

Grâce à cette remarque très simple faite par NICLAUSE (34), on peut calculer l'expression analytique de la vitesse de photo-oxydation * :

$$V_o = - \frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k_3}{(k_4 \beta_o^2 + k_5 \beta_o + k_6)^{1/2}} (\Psi I)^{1/2} (RCHO)_0$$

en posant $\beta_o = \frac{(RCO_2 \cdot)}{(RCO_3 \cdot)} = \frac{k_3 (RCHO)_0}{k_2 (O_2)}$

Le facteur β_o peut être décomposé en un produit de deux rapports, à savoir un rapport de constantes de vitesse $\frac{k_3}{k_2}$ et un rapport de concentrations $\frac{(RCHO)_0}{(O_2)}$.

La constante de vitesse k_3 est certainement beaucoup plus petite que la

* On désigne par Ψ le rendement quantique primaire du processus d'initiation ($0 < \Psi \leq 1$), de sorte que la vitesse de formation des radicaux libres qui initie effectivement des chaînes est $2 \Psi I$. D'autre part, k_4 , k_5 et k_6 représentent les constantes de vitesse des processus biparticulaires de rupture, de sorte que, par exemple, la vitesse de disparition des radicaux $RCO_3 \cdot$ par le processus r_6 est $2 k_6 (RCO_3 \cdot)^2$.

(O_2) représente la concentration stationnaire de l'oxygène dissous.

onstante k_2 , car il a été montré que la fixation d'oxygène moléculaire par un radical $\text{RCO}\cdot$ a lieu beaucoup plus facilement que l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une molécule RCHO par un radical peroxydique $\text{RCO}_2\cdot$. L'énergie d'activation E_3 est donc supérieure à E_2 .

Il en résulte que β_0 est fonction croissante de la température et de la concentration initiale d'aldéhyde, et fonction décroissante de la pression d'oxygène.

B - EXAMEN DES CAS LIMITES

Expressions limites de la vitesse photochimique.

Les processus (r_4) , (r_5) et (r_6) sont des processus biparticulaires de rupture de chaînes ; leurs énergies d'activation sont donc très faibles (pratiquement négligeables), de sorte que leurs constantes de vitesses k_4 , k_5 et k_6 ne diffèrent guère entre elles que par leurs facteurs pré-exponentiels (cf. plus loin). Il en résulte que l'expression générale (I) de la vitesse photochimique se simplifie dans les deux cas limites suivants.

a)

$$\beta_o \longrightarrow 0$$

Dans ce premier cas limite, la concentration des radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ est négligeable devant celle des radicaux $\text{RCO}_3\cdot$ et le seul processus de rupture important est (r_6) . L'expression (I) s'écrit alors simplement :

$$V_{oA}^{\text{calc.}} = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} (\Psi I)^{1/2} (\text{RCHO})_o \quad (I_A)$$

b)

$$\beta_o \longrightarrow +\infty$$

Dans ce second cas limite, la concentration des radicaux $\text{RCO}_3\cdot$ est négligeable devant celle des radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ et le seul processus de rupture important est (r_4) . L'expression (I) devient alors :

$$V_{oB}^{\text{calc.}} = \frac{k_2}{k_4^{1/2}} (\Psi I)^{1/2} (O_2) \quad (I_B)$$

Rappelons qu'à une température donnée, β_o varie avec les conditions expérimentales comme le rapport $\frac{(\text{RCHO})_o}{(O_2)}$.

Confrontation à l'expérience.

a) Nos résultats expérimentaux montrent, rappelons-le, qu'aux plus fortes valeurs de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$, la vitesse V_0 tend vers une expression de la forme :

$$V_{0A} = k_A \cdot I^{1/2} (RCHO)_0 \quad (A)$$

Cette expression empirique limite (A) est tout-à-fait analogue à la relation théorique limite (I_A) correspondant au cas : $\beta_0 \rightarrow 0$. Or, quand $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$ tend vers $+\infty$, il en est de même pour $\frac{(O_2)}{(RCHO)_0}$ et β_0 tend bien vers zéro.

Ce premier accord nous conduit à identifier les grandeurs :

$$k_A = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} \psi^{1/2}$$

Le rendement quantique primaire ψ pouvant être considéré comme pratiquement indépendant de la température, l'énergie d'activation globale limite E_A représenterait donc la différence $E_3 - \frac{1}{2} E_6$.

Or, pour une valeur de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$ égale à 161 mm Hg . mole⁻¹ . l, nous avons mesuré une énergie d'activation globale

$$E_a = 4,5 \pm 0,5 \text{ Kcal/mole.}$$

Etant donné que, au voisinage de cette relativement forte valeur de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$, V_0 varie déjà sensiblement selon l'expression empirique limite (A), E_a doit être voisin de E_A ;

$$\text{d'où } E_3 \# E_3 - \frac{1}{2} E_6 \# 4,5 \text{ Kcal/mole.}$$

b) Nous avons montré qu'au contraire, aux plus faibles valeurs de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$, la vitesse V_0 tend vers une expression de la forme :

$$V_{0B} = k_B \cdot I^{1/2} \cdot p_{O_2} \quad (B)$$

La réaction consommant de l'oxygène dissous, la concentration stationnaire (O_2) de celui-ci au cours d'une expérience est certainement un peu inférieure à la solubilité (O_2)_s de l'oxygène à la pression p_{O_2} considérée, l'écart étant proportionnel à la vitesse de photo-oxydation [cf. par ex. (48)] . Mais, du fait que, dans

gaz et le liquide, il est vraisemblable que cet écart est négligeable, de sorte que, si l'on admet la loi de HENRY, on a sensiblement :

$$(O_2) \neq (O_2)_s = \chi \cdot p_{O_2}$$

L'expression (B) peut donc s'écrire sensiblement sous la forme :

$$V_{O_2} \neq k'_B \cdot I^{1/2} (O_2) \quad (B')$$

en posant :

$$k'_B = \frac{k_B}{\chi}$$

L'expression empirique limite (B') est tout-à-fait analogue à la relation théorique limite (I_B), qui correspond au cas : $\beta_0 \longrightarrow +\infty$. Or, β_0 tend bien vers $+\infty$, quand $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$ tend vers zéro.

Ce second accord nous a conduit à identifier sensiblement les grandeurs :

$$k'_B = \frac{k_B}{\chi} \neq \frac{k_2}{k_4^{1/2}} \psi^{1/2}$$

L'énergie d'activation globale E_B , limite et apparente (à p_{O_2} constante) * serait donc sensiblement égale à :

$$E_B \neq (E_2 - \frac{1}{2} E_4) - Q$$

en désignant par Q la chaleur de dissolution de l'oxygène dans l'heptaldéhyde ou dans le mélange de cet aldéhyde et de décane n- (Q est positif, car la solubilité de O_2 diminue quand la température augmente).

L'énergie d'activation E_2 est vraisemblablement faible, en tout cas nettement inférieure à E_3 ($\neq 4,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$), car la fixation d'une molécule O_2 sur un radical $RCO\cdot$ (processus p_2) est beaucoup plus facile que l'arrachement de l'atome H d'une molécule $RCHO$ par le radical $RCO_3\cdot$ (processus p_3).

L'énergie d'activation E_4 est très faible, car le processus (r_4) est un processus biparticulaire de rupture de chaînes.

* $E'_B \neq E_2 - \frac{1}{2} E_4$ représente, au contraire, l'énergie d'activation vraie (à concentration constante d'oxygène dissous.)

Il est clair que, lorsque la réaction est d'ordre zéro par rapport à l'oxygène, l'énergie d'activation apparente est égale à l'énergie d'activation vraie.

Bien que l'on ne dispose que de très peu de renseignements sur la solubilité de l'oxygène dans les aldéhydes (ou dans les mélanges d'un aldéhyde et d'un hydrocarbure saturé) à différentes températures, il est certain que Q est également faible (vraisemblablement de l'ordre de $+1$ à $+2$ Kcal.mole⁻¹).

On doit donc s'attendre à trouver une énergie d'activation globale E_B , limite et apparente, pratiquement nulle ou même, éventuellement, très légèrement négative.

Or, pour une valeur de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$ égale à 14,2 mm Hg.mole⁻¹.l, nous avons mesuré une énergie d'activation globale apparente :

$$E_b = -0,5 \pm 1 \text{ Kcal/mole.}$$

Etant donné que, au voisinage de cette relativement faible valeur de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$, V_o varie déjà sensiblement selon l'expression empirique limite (B), E_b doit être voisin de E_B . Il n'est donc pas étonnant que E_b ait été trouvée pratiquement nulle ou très légèrement négative.

* *

On voit donc déjà qu'il y a compatibilité entre le mécanisme proposé et les résultats que nous avons obtenus dans des deux cas limites des plus fortes et des plus faibles valeurs de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$.

C - EXAMEN DU CAS GENERAL

1 - INFLUENCE DE p_{O_2} SUR V_o .

Cherchons à prévoir, d'après le mécanisme proposé, comment, dans le cas général, doit varier V_o avec p_{O_2} , toutes autres choses égales par ailleurs.

Quand p_{O_2} tend vers $+\infty$, $\beta_o = k_3 k_2^{-1} (RCHO)_o (O_2)^{-1}$ tend vers zéro et V_o tend vers V_{oA} , avec :

$$V_{oA} = k_3 k_6^{-1/2} (\psi I)^{1/2} (RCHO)_o \quad (I_A)$$

L'expression théorique (I) de V_o dans le cas général peut encore s'écrire :

$$V_o = \frac{V_{oA}}{\left[k_4 k_6^{-1} k_3^2 k_2^{-2} (RCHO)_o^2 (O_2)^{-2} + k_5 k_6^{-1} k_3 k_2^{-1} (RCHO)_o (O_2)^{-1} + 1 \right]^{1/2}}$$

Posons, comme BATEMAN et MORRIS (36),

$$\begin{aligned} X &= k_2 k_4^{-1/2} \\ Y &= k_3 k_6^{-1/2} \\ \sigma &= \frac{1}{2} k_5 (k_4 k_6)^{-1/2} \end{aligned}$$

Par ailleurs, on a : $(O_2) \neq X \cdot p_{O_2}$

L'expression précédente de V_o peut alors s'écrire :

$$V_o^{-1} \neq V_{oA}^{-1} \left[1 + 2\sigma (X X)^{-1} Y (RCHO)_o p_{O_2}^{-1} + (X X)^{-2} Y^2 (RCHO)_o^2 p_{O_2}^{-2} \right]^{1/2} \quad (II)$$

$$\text{avec : } V_{oA}^{-1} = Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} (RCHO)_o^{-1} \quad (II_A)$$

La courbe représentative des variations de V_o^{-1} en fonction de $p_{O_2}^{-1}$ doit donc être sensiblement une branche d'hyperbole (cf. schéma de la figure 22), ayant, entre autres, les caractéristiques suivantes :

- sa concavité est tournée vers les ordonnées positives si l'on a : $\sigma < 1$;

- la branche d'asymptote correspondante a pour équation :

$$V_o^{-1} = V_{oA}^{-1} \left[\sigma + (X \chi)^{-1} Y (RCHO)_o p_{O_2}^{-1} \right] ;$$

- l'asymptote coupe l'axe des ordonnées ($p_{O_2}^{-1} = 0$) au point d'ordonnée $\sigma \cdot V_{oA}^{-1}$, tandis que l'hyperbole coupe ce même axe au point d'ordonnée V_{oA}^{-1} ; ces deux ordonnées sont entre elles dans le rapport σ et sont proportionnelles à $(RCHO)_o^{-1}$;

- la pente de l'asymptote est $(X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2}$, tandis que la pente de la tangente à l'hyperbole au point $p_{O_2}^{-1} = 0$ est

$$\sigma \cdot (X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2} ;$$

ces deux pentes sont entre elles dans le rapport σ et sont approximativement indépendantes de $(RCHO)_o^*$.

Confrontation à l'expérience.

Nous avons reporté sur la figure 23 les résultats expérimentaux de la figure 17. L'allure observée des variations de V_o^{-1} avec $p_{O_2}^{-1}$ est bien semblable à celle prévue, à partir du mécanisme proposé, dans le cas : $\sigma < 1$ (cf. fig. 22).

L'extrapolation à $p_{O_2}^{-1} = 0$ des deux courbes de la figure 23 et le tracé de leurs asymptotes devraient, en principe, permettre la détermination de

$$(X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2}, \text{ de } Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} \text{ et de } \sigma .$$

Mais il convient de rappeler que les relations théoriques précédentes ne sont qu'approchées. De plus, nos mesures cinétiques ne sont pas suffisamment reproductibles et précises pour permettre une extrapolation indiscutable des résultats expérimentaux et surtout un tracé sûr des asymptotes correspondantes.

On ne peut donc pas espérer, en fait, déterminer avec précision les paramètres précités, surtout σ .

* Nous admettons, en première approximation, que χ est indépendant de la concentration de l'aldéhyde dans la phase liquide réactionnelle.

On peut toutefois dire que nos résultats expérimentaux sont compatibles avec les valeurs suivantes :

$$(X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2} = 65 (\text{cm}^3 \text{O}_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mm Hg}$$

$$Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} = 1,3 (\text{cm}^3 \text{O}_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Si l'on adopte ces valeurs, les ordonnées à l'origine des hyperboles et la pente de leurs asymptotes se trouvent fixées. On est alors conduit à admettre que σ est nettement inférieur à 0,5, vraisemblablement de l'ordre de 0,1 à 0,2.

Sur la figure 24, nous avons tracé les courbes $V_o = f(p_{\text{O}_2})$ calculées en admettant : $\sigma = 0,1$ ou $0,2$. On constate qu'aux erreurs d'expérience près *, nos résultats sont compatibles avec ces courbes théoriques.

2 - INFLUENCE DE $(\text{RCHO})_o$ SUR V_o .

Cherchons maintenant à prévoir, d'après le mécanisme proposé, comment, dans le cas général, doit varier V_o avec $(\text{RCHO})_o$, toutes autres choses égales par ailleurs.

Quand $(\text{RCHO})_o$ tend vers $+\infty^{**}$, $\beta_o = k_3 k_2^{-1} (\text{RCHO})_o (\text{O}_2)^{-1}$ tend également vers $+\infty$ et V_o tend vers V_{oB} , avec :

$$V_{oB} \# k_2 k_4^{-1/2} (\psi I)^{1/2} \chi p_{\text{O}_2} \quad (\text{I}_B)$$

L'expression théorique (I) de V_o dans le cas général peut encore s'écrire :

$$V_o^{-1} \# V_{oB}^{-1} \left[1 + 2 \sigma Y^{-1} X \chi p_{\text{O}_2} (\text{RCHO})_o^{-1} + Y^{-2} (X \chi)^2 p_{\text{O}_2}^2 (\text{RCHO})_o^{-2} \right]^{1/2} \quad (\text{III})$$

$$\text{avec : } V_{oB}^{-1} \# (X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-1} \quad (\text{III}_B)$$

* En particulier et comme nous l'avons signalé précédemment, il n'est pas exclu qu'à des pressions d'oxygène inférieures à 100 mm Hg environ, les vitesses V_o mesurées soient erronées par défaut, ceci d'autant plus que la pression p_{O_2} est plus basse.

** Dans la pratique, $(\text{RCHO})_o$ ne peut évidemment pas dépasser la valeur 7,45 mole.l⁻¹, correspondant à l'heptaldéhyde pur.

La courbe représentative des variations de V_o^{-1} en fonction de $(RCHO)_o^{-1}$ doit donc être approximativement une branche d'hyperbole* ayant les caractéristiques principales suivantes :

- sa concavité est tournée vers les ordonnées positives si l'on a : $\sigma < 1$;

- la branche d'asymptote correspondante a pour équation :

$$V_o^{-1} = V_{oB}^{-1} \left[\sigma + Y^{-1} X \chi \cdot p_{O_2} (RCHO)_o^{-1} \right]$$

- l'asymptote coupe l'axe des ordonnées $[(RCHO)_o^{-1} = 0]$ au point d'ordonnée $\sigma \cdot V_{oB}^{-1}$, tandis que l'hyperbole coupe ce même axe au point d'ordonnée V_{oB}^{-1} ; ces deux ordonnées sont entre elles dans le rapport σ et sont sensiblement proportionnelles à $p_{O_2}^{-1}$;

- la pente de l'asymptote est $\left[Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} \right]$, tandis que la pente de la tangente à l'hyperbole au point $(RCHO)_o^{-1} = 0$ est :

$$\sigma \cdot \left[Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} \right] ;$$

ces deux pentes sont entre elles dans le rapport σ et sont indépendantes de p_{O_2} .

Confrontation à l'expérience.

Nous avons reporté sur la figure 25 les résultats expérimentaux de la figure 18. L'allure observée des variations de V_o^{-1} avec $(RCHO)_o^{-1}$ est bien compatible avec celle prévue dans le cas : $\sigma < 1$.

Mais ici encore et pour les mêmes raisons que précédemment, on ne peut pas espérer une détermination précise des trois paramètres vus précédemment, en particulier de σ . On peut toutefois dire que nos résultats expérimentaux sont compatibles avec les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} (X \chi)^{-1} (\psi I)^{-1/2} &= 57 \text{ (cm}^3 \text{ O}_2\text{)}^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mm Hg} \\ Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} &= 1,14 \text{ (cm}^3 \text{ O}_2\text{)}^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot \text{l}^{-1} \end{aligned}$$

voisines des valeurs adoptées précédemment. On est alors conduit à admettre encore que σ est nettement inférieur à 0,5, vraisemblablement de l'ordre de 0,1 à 0,2.

Sur la figure 26, nous avons tracé les courbes $V_o = g (RCHO)_o$ calculées en admettant : $\sigma = 0,1$ ou 0,2. Aux erreurs expérimentales près, nos résultats sont compatibles avec ces courbes théoriques.

* Nous admettons, en première approximation, que χ est indépendant de $(RCHO)_o$, c'est-à-dire que la solubilité de O_2 est pratiquement la même dans l'héptaldéhyde pur

D - DISCUSSION

1 - Le couple de valeurs de $(X \chi)^{-1} (\psi_I)^{-1/2}$ et de $Y^{-1} (\psi_I)^{-1/2}$ qui rend compte de l'influence de p_{O_2} sur V_O est voisin de celui qui interprète l'influence de $(RCHO)_O$ sur V_O . Dans les deux cas, on a (vers 3°C) :

$$\frac{(X \chi)^{-1} (\psi_I)^{-1/2}}{Y^{-1} (\psi_I)^{-1/2}} = (X \chi)^{-1} Y = 50 \text{ mm Hg} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot l \quad (1)$$

$$\text{Or, on a : } X^{-1} Y = \frac{k_3}{k_2} \left(\frac{k_4}{k_6} \right)^{1/2} \# \frac{k_3}{k_2}$$

en admettant, en première approximation, que les constantes de vitesses k_4 et k_6 des processus biparticulaires de rupture r_4 et r_6 sont égales.

Etant donné que E_2 est faible devant E_3 ($\# 4,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$), on a sensiblement * :

$$X^{-1} Y \# 10^{-\frac{4.500}{4,57 \cdot T}} = 10^{-\frac{4.500}{4,57 \cdot 276}}$$

$$\text{c'est-à-dire : } \underline{X^{-1} Y \# 10^{-3,6}} \quad (2)$$

Des relations (1) et (2), on déduit :

$$X \# \frac{10^{-3,6}}{50} \# 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot l^{-1} \cdot (\text{mm Hg})^{-1}$$

$$\text{Or, on a : } (O_2)_s = X \cdot p_{O_2}$$

Pour une pression d'oxygène de 760 mm Hg, on aurait donc :

$$(O_2)_s \# 0,5 \cdot 10^{-5} \cdot 760 \# 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot l^{-1}$$

* en admettant, en première approximation, que les processus biparticulaires p_2 et p_3 ont le même facteur pré-exponentiel.

Par ailleurs, dans l'heptaldéhyde pur, on a :

$$(\text{RCHO})_0 = 7,45 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$$

A 3°C et pour $p_{\text{O}_2} = 760 \text{ mm Hg}$, la concentration relative de l'oxygène dissous dans l'heptaldéhyde liquide serait donc :

$$\frac{(\text{O}_2)_s}{(\text{RCHO})_0} \# 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ fraction molaire.}$$

C'est là une évaluation raisonnable de la solubilité de l'oxygène dans l'heptaldéhyde, puisqu'à 25°C et $p_{\text{O}_2} = 760 \text{ mm Hg}$, la solubilité de O_2 dans de nombreux liquides organiques est comprise entre $0,3 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ fraction molaire (55).

2 - La moyenne des deux valeurs de $Y^{-1} (\psi I)^{-1/2}$ rendant compte de l'influence de p_{O_2} et de $(\text{RCHO})_0$ sur V_0 , jointe aux résultats des mesures actinométriques, permet d'estimer l'ordre de grandeur du produit $k_3 k_6^{-1/2}$ (à 3°C).

On a, en effet :

$$Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} \# 1,2 (\text{cm}^3 \text{O}_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot \text{l}^{-1}$$

soit :

$$Y^{-1} (\psi I)^{-1/2} \# 8,7 \times 10^3 \text{ s} \quad (3)$$

Dans le cas particulier de l'heptaldéhyde, la méthode de COOPER et MELVILLE (4), basée sur des mesures de vitesses d'oxydation en présence d'une concentration convenable d'inhibiteur, ne permet pas de déterminer la vitesse d'initiation photochimique ψI (cf. 4ème partie).

Mais nous avons déterminé actinométriquement l'intensité lumineuse absorbée par la phase liquide :

$$I \# 4 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1}$$

c'est-à-dire :

$$I \# 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$$

Le rendement quantique primaire ψ étant inférieur ou égal à 1, on a donc :

$$\psi I \# 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \quad (4)$$

Des relations (3) et (4), on déduit :

$$Y = k_3 k_6^{-1/2} \# 0,1 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \quad (\text{à } 3^\circ\text{C})$$

COOPER et MELVILLE (4) et INGLES et MELVILLE (3) dans le cas, respectivement, de l'oxydation photochimique du n-décanal et du benzaldéhyde ont obtenu les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{n-décanal : } & k_3 k_6^{-1/2} \# 0,27 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} & (\text{à } 5^\circ\text{C}) \\ \text{benzaldéhyde : } & k_3 k_6^{-1/2} \# 0,13 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} & (\text{à } 5^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

3 - Par ailleurs, la relation (2) peut s'écrire :

$$X \# 4 \cdot 10^3 \cdot Y$$

On en déduit :

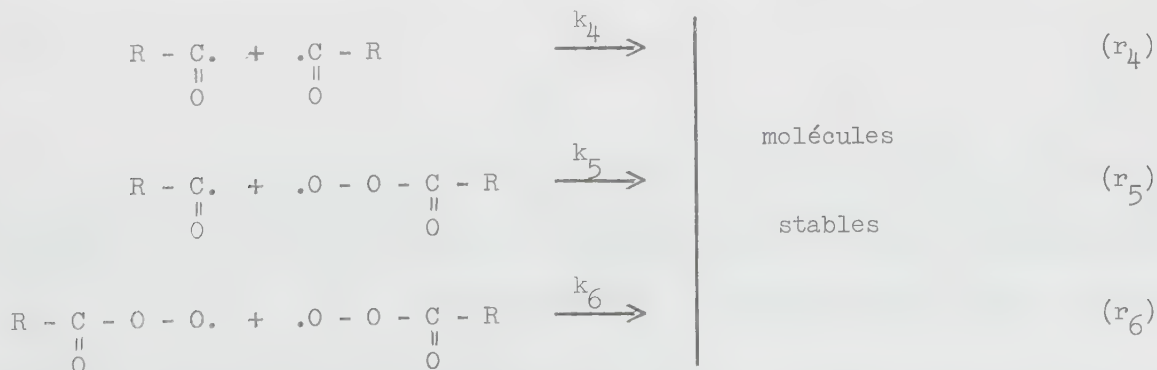
$$X = k_2 k_4^{-1/2} \# 400 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \quad (\text{à } 3^\circ\text{C})$$

On ne trouve aucun point de comparaison dans la littérature, la cinétique de photo-oxydation d'autres aldéhydes n'ayant été étudiée que dans des conditions où le rapport $\beta_o = \frac{k_2 (\text{RCHO})_o}{k_2 (\text{O}_2)}$ est très petit et où, par suite, les constantes de vitesses k_2 et k_4 n'interviennent pratiquement pas dans l'expression de la vitesse globale de photo-oxydation.

4 - La confrontation à l'expérience du mécanisme proposé nous a conduit à admettre que le paramètre σ est nettement inférieur à 0,5 (vraisemblablement de l'ordre de 0,1 à 0,2), c'est-à-dire que l'on a l'inégalité suivante :

$$k_5 < (k_4 k_6)^{1/2}$$

entre les constantes de vitesses des trois processus de rupture des chaînes :



Examinons plus en détail ces trois processus de rupture, afin de voir si l'inégalité précitée entre leurs constantes de vitesses n'est pas absurde.

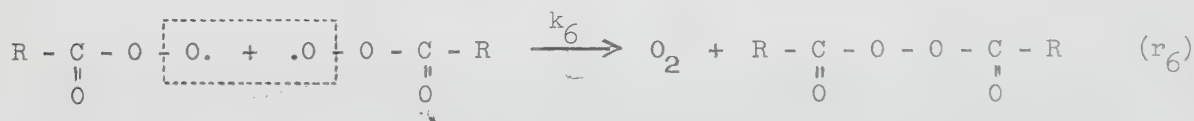
Dans une réaction en chaînes longues, comme c'est le cas ici, il est très difficile de mettre en évidence, analytiquement, les produits moléculaires issus des processus de rupture, puisqu'ils n'apparaissent qu'à l'état de traces. En outre, dans le cas présent, des réactions secondaires du produit moléculaire primaire de photo-oxydation (l'acide perheptanoïque) peuvent provoquer la formation de ces mêmes produits.

Mais il est vraisemblable que le processus r_4 conduit à la formation d'une molécule de diacyl :



La molécule ainsi née, ne possédant pas de liaison plus fragile que celle (C - C) qui s'est formée, doit être stable ; l'énergie libérée par la formation de la liaison C - C se répartit sur les nombreux degrés de liberté de la grosse molécule et est aussi dissipée lors de collisions (on opère en phase liquide). Il est donc vraisemblable que le processus (r_4) de recombinaison des radicaux $\text{R} - \text{CO} \cdot$ est efficace.

Par ailleurs, Mac DOWELL et SIFNIADES (56) ont montré, dans le cas particulier de l'acétaldéhyde, que le processus r_6 s'écrit plus précisément :



et que ce processus est efficace.

Il est vraisemblable qu'il en est de même dans le cas de l'heptaldéhyde.

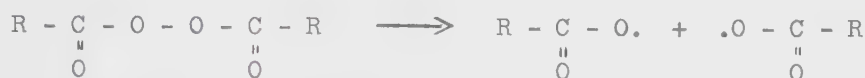
Quant au processus r_5 , on peut imaginer, a priori, qu'il s'écrit :



Comme dans le cas du processus (r_4) de recombinaison des radicaux $\text{R} - \text{CO} \cdot$, l'énergie libérée dans le processus r_5 (par suite de la formation d'une liaison O - O) doit tendre à se répartir sur les différents degrés de liberté de la molécule formée et aussi à être dissipée au cours de chocs.

Mais, contrairement à ce qui se passe pour le processus r_4 , le processus r_5 donne naissance à une molécule peroxydique possédant une liaison (O - O) plus

fragile que la liaison voisine et solide (C - O) qui s'est formée^{*}. Il n'est donc pas exclu que l'énergie libérée par la formation de cette liaison C - O soit suffisante pour qu'une fraction des molécules peroxydiques produites se dissocient :



avant d'avoir eu le temps de se stabiliser.

Autrement dit, certains des actes réactionnels entre un radical $\text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \cdot$ et un radical $\cdot \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}$ ne conduiraient pas à une rupture des chaînes, puisqu'ils donneraient naissance à deux radicaux $\text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \cdot$ susceptibles d'initier l'oxydation en chaînes de l'aldéhyde par le processus :



Ceci diminuerait évidemment l'efficacité du processus r_5 de rupture des chaînes.

Il n'est donc pas exclu que la constante de vitesse k_5 de rupture des chaînes par le processus r_5 soit inférieure aux constantes de vitesse k_4 et k_6 de rupture des chaînes par les processus r_4 et r_6 . Par suite, l'inégalité :

$$k_5 < (k_4 \ k_6)^{1/2}$$

ne paraît pas absurde.

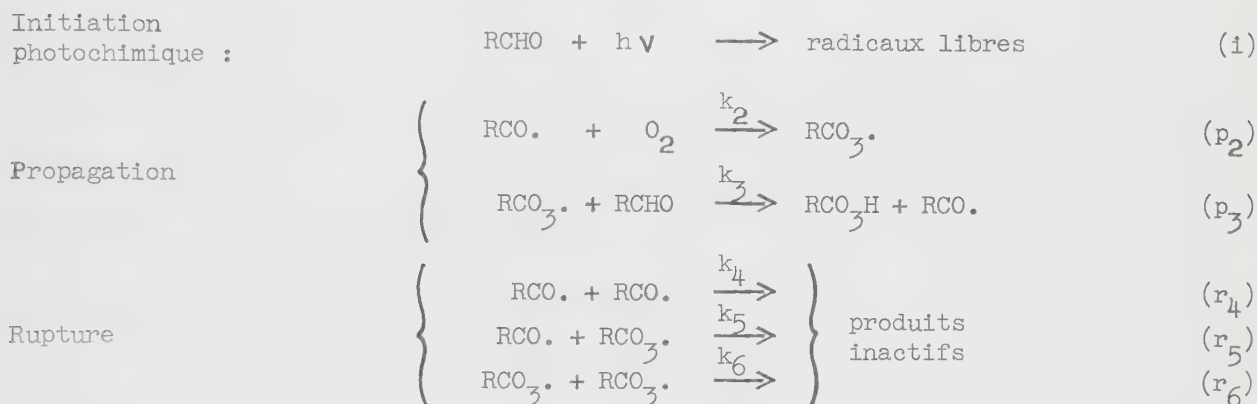
* Les énergies de dissociation de ces liaisons sont des ordres de grandeur suivants :

$\text{D}_{\text{O} - \text{O}} \# 35 \text{ à } 40 \text{ Kcal/mole}$; $\text{D}_{\text{C} - \text{O}} \# 80 \text{ Kcal/mole}$.

CONCLUSIONS

Nos résultats expérimentaux, contrairement à ceux de Mc NESBY et DAVIS (1), montrent qu'à l'instant initial l'heptaldéhyde s'oxyde photochimiquement selon un mécanisme en chaînes tout-à-fait analogue à celui d'autres aldéhydes.

Le schéma cinétique proposé est le suivant :



Nous avons établi les relations suivantes entre les constantes de vitesse des différents processus élémentaires :

$$\begin{aligned}
 - \frac{k_3 k_6^{-1/2}}{k_2 k_4^{-1/2}} &\approx 0,1 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} & (\text{à } 3^\circ\text{C}) \\
 - \frac{k_5}{(k_4 k_6)^{1/2}} &\approx 4 \times 10^2 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \\
 - \frac{k_5}{(k_4 k_6)^{1/2}} &\# 0,2 \text{ à } 0,4
 \end{aligned}$$

Nous avons pu également estimer les énergies d'activation des processus de propagation, en admettant que celles des processus biradicalaires de rupture sont négligeables :

$$\begin{aligned}
 \cdot E_3 &\# 4,5 \text{ Kcal/mole}^{-1} \\
 \cdot E_2 &\text{ pratiquement nulle.}
 \end{aligned}$$

Q u a t r i è m e P a r t i e

-:-:-:-

I N H I B I T I O N E T A U T O - I N H I B I T I O N

D E L A R E A C T I O N

-:-:-:-

I - ETUDE DE LA REACTION EN PRESENCE D'HYDROQUINONE

L'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde étant une réaction en chaînes, elle doit pouvoir être inhibée par certaines substances. Parmi celles-ci, l'hydroquinone a été souvent utilisée dans des études d'inhibition (cf. par ex. 3, 4, 57). C'est un anti-oxydant très classique, et le mécanisme de son interaction avec les radicaux libres est bien connu depuis une dizaine d'années.

Dans cette étude d'inhibition, notre but n'était pas tant de vérifier la similitude du mécanisme d'inhibition de l'heptaldéhyde avec celui d'autres aldéhydes, que de calculer la valeur absolue des constantes de vitesse de certains processus élémentaires. En particulier, nous espérions déterminer, par la méthode de COOPER et MELVILLE (4), la vitesse d'initiation photochimique

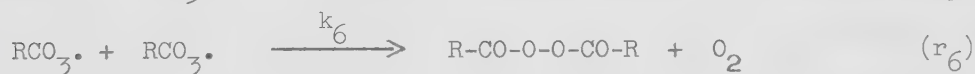
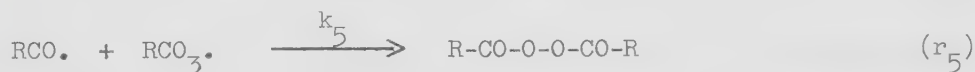
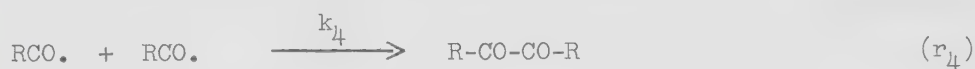
$$v_i = 2 \phi I$$

La comparaison de cette vitesse d'initiation aux vitesses de photo-oxydation, dans les mêmes conditions (mais en l'absence d'hydroquinone), nous aurait permis de déduire la valeur des produits $k_3 k_6^{-1/2}$ et $k_2 k_4^{-1/2}$.

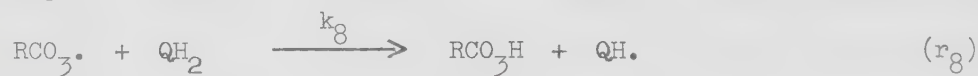
Nous allons montrer que, dans le cas de l'heptaldéhyde la méthode de COOPER et MELVILLE ne peut être d'aucune utilité.

A - INFLUENCE DE L'HYDROQUINONE SUR LA VITESSE INITIALE

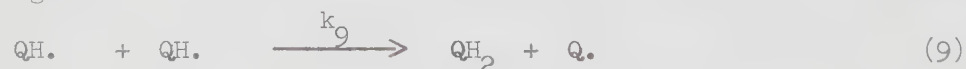
Dans les conditions expérimentales de nos mesures, la valeur de $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0}$, à savoir 65 mm Hg.mole⁻¹ . l, est intermédiaire entre les valeurs de ce quotient, correspondant aux deux cas limites. Les concentrations stationnaires des radicaux RCO. et RCO₃. sont du même ordre de grandeur, et les trois processus de rupture, en l'absence de tout inhibiteur, d'importances comparables.



Selon BOLLAND et TEN HAVE (57) et selon MELVILLE et coll. (3, 4), l'influence inhibitrice de l'hydroquinone dans des conditions d'oxydation telles que la concentration stationnaire des radicaux RCO₃. est très supérieure à celle des radicaux RCO., est due à la participation de la molécule QH₂ à la rupture de chaînes, selon le processus (r₈)

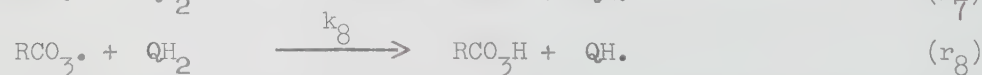


Le radical QH. ne peut extraire l'atome d'hydrogène aldéhydique de RCHO, et est donc incapable de propager de nouvelles chaînes. Ces radicaux QH. s'éliminent par dismutation homogène



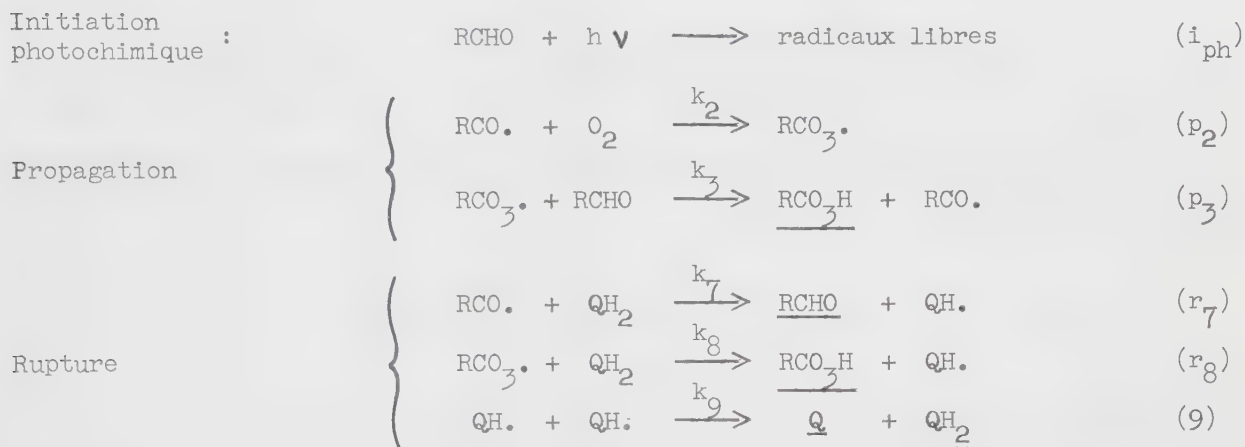
Chaque molécule d'hydroquinone consommée arrête donc deux chaînes.

Dans le cas de notre étude, les molécules d'hydroquinone participeront à la rupture de chaînes, selon les deux processus (r₇) et (r₈) suivants



car les concentrations stationnaires (RCO.) et (RCO₃.) sont du même ordre de grandeur.

En présence d'une concentration d'hydroquinone suffisante pour que l'importance des processus de rupture (r_4), (r_5) et (r_6) devienne négligeable devant celle des processus (r_7) et (r_8), le schéma cinétique de la réaction d'oxydation inhibée est :



Si la concentration d'hydroquinone n'est pas trop forte, les chaînes sont encore suffisamment longues et on peut faire les mêmes approximations que dans le calcul de la vitesse de la réaction non inhibée. La vitesse initiale de la photo-oxydation inhibée, que nous noterons V_{r_o} , a l'expression suivante :

$$V_{r_o} = k_3 (\text{RCO}_3\cdot)_o (\text{RCHO})_o = \frac{k_3}{k_7 \beta_o + k_8} \frac{2 \Psi I}{(\text{QH}_2)_o} (\text{RCHO})_o$$

avec $\beta_o = \frac{k_3 (\text{RCHO})_o}{k_2 (\text{O}_2)_o}$

soit

$$V_{r_o} = \frac{2 \Psi I}{(\text{QH}_2)_o} \cdot \frac{k_3 (\text{RCHO})_o}{k_8 \left(1 + \frac{k_3 k_7}{k_2 k_8} \frac{(\text{RCHO})_o}{(\text{O}_2)_o} \right)}$$

(I)

Insistons encore sur le fait que cette expression n'est valable que pour des concentrations d'hydroquinone suffisamment grandes pour que les processus (r_4) (r_5) et (r_6) soient d'importance négligeable devant (r_7) et (r_8), et suffisamment faibles pour que les chaînes restent longues.

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR V_{r_o} .

Quand $\beta_o \rightarrow 0$, la vitesse initiale de la photo-oxydation inhibée tend vers une valeur limite $(V_{r_o})_A$.

$$(V_{r_o})_A = \frac{k_3}{k_8} \frac{2\psi I}{(QH_2)_o} (RCHO)_o \quad (A)$$

Par analogie avec l'étude de la photo-oxydation non inhibée (cf. 3ème partie), nous écrirons V_{r_o} sous la forme :

$$V_{r_o}^{-1} = (V_{r_o})_A^{-1} \left[1 + \frac{k_3 k_7}{k_2 k_8} \frac{(RCHO)_o}{(O_2)_o} \right]$$

soit, en admettant à nouveau que :

$$(O_2) \propto x \cdot p_{O_2}$$

$$V_{r_o}^{-1} \propto (V_{r_o})_A^{-1} \left[1 + \frac{k_3 k_7}{k_2 k_8} (RCHO)_o \cdot x^{-1} \cdot p_{O_2}^{-1} \right] \quad (II)$$

Les concentrations initiales d'aldéhyde et d'hydroquinone, la température et l'intensité lumineuse absorbée étant fixées, la courbe représentative des variations de $V_{r_o}^{-1}$ en fonction de $p_{O_2}^{-1}$ est une droite.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE D'ALDEHYDE SUR V_{r_o} .

Nous avons déjà souligné les rôles symétriques joués par la pression d'oxygène et la concentration initiale d'aldéhyde sur la vitesse de photo-oxydation. En présence d'un inhibiteur, la vitesse initiale V_{r_o} peut se mettre sous une forme analogue à celle de la relation (II)

$$V_{r_o}^{-1} \propto (V_{r_o})_B^{-1} \left[1 + \frac{k_2 k_8}{k_3 k_7} x \cdot p_{O_2} \cdot (RCHO)_o^{-1} \right] \quad (III)$$

$(V_{r_o})_B$ est la valeur de la vitesse initiale de photo-oxydation inhibée dans le second cas limite caractérisé par : $\beta_o \rightarrow \infty$

$$(V_{r_o})_B = \frac{k_2}{k_7} \frac{2\psi I}{(QH_2)_o} (O_2) \propto \frac{k_2}{k_7} \frac{2\psi I}{(QH_2)_o} x \cdot p_{O_2} \quad (B)$$

Nous remarquerons, à nouveau, que la courbe représentative des variations de $V_{R_0}^{-1}$ en fonction de $(RCHO)_0^{-1}$ est une droite, quand tous les paramètres autres que $(RCHO)_0$ sont fixés.

En conclusion les courbes représentatives des variations de $V_{R_0}^{-1}$ en fonction de $p_{O_2}^{-1}$ et de $(RCHO)^{-1}$ sont des droites, et non plus, comme dans la photo-oxydation de l'aldéhyde des hyperboles. A remarquer alors que la détermination des vitesses limites $(V_{R_0})_A$ et $(V_{R_0})_B$ peut être très précise.

* *

*

Nous n'avons pas étudié expérimentalement les influences de la pression d'oxygène et de la concentration initiale d'aldéhyde sur V_{R_0} . Ces études peuvent fournir, néanmoins, une intéressante confirmation du mécanisme proposé pour l'inhibition. Nous nous sommes bornés à vérifier les lois relatives à l'influence de l'intensité lumineuse absorbée et de la concentration initiale d'inhibiteur. L'expression (I) de la vitesse initiale de la photo-oxydation inhibée montre que celle-ci doit être

- proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée
- inversement proportionnelle à la concentration initiale d'hydroquinone.

Nos manipulations ont été effectuées dans les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} p_{O_2} &= 480 \text{ mm Hg} \quad * \\ (RCHO)_0 &= 7,45 \text{ mole} \cdot l^{-1} \quad * \\ \text{température de la phase liquide voisine de } 2^\circ\text{C} \\ 4 \cdot 10^{-4} &< (QH_2)_0 < 16 \times 10^{-4} \text{ mole} \cdot l^{-1}. \end{aligned}$$

INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE.

La technique d'étude, déjà utilisée pour la photo-oxydation de l'aldéhyde pur, consiste à interposer des grilles optiques pour réduire dans un rapport connu l'intensité lumineuse absorbée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

* Dans ces conditions $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_0} = 65 \text{ mm Hg} \cdot \text{mole}^{-1}$.

TABLEAU n° 19

$\frac{I}{I_0}$	0,47	0,77	1
V_{r_0}	0,37	0,50	0,67

I_0 est l'intensité lumineuse maximum absorbée par la phase liquide, quand aucune grille optique n'est interposée.

La figure 27 montre que V_{r_0} est sensiblement proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN HYDROQUINONE.

Les résultats, rassemblés dans le tableau n° 20, sont représentés par la figure n° 28.

TABLEAU n° 20

$(QH_2)_0 \times 10^4 \text{ mole.l}^{-1}$	0	4	6	8	10	12,5	16
$(V_{r_0})^{-1}$ $(\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5\text{cm}^3)$	0,20	1,02	1,54	1,97	2,53	2,90	3,80

La courbe représentative des variations de $(V_{r_0})^{-1}$ en fonction de la concentration initiale de l'inhibiteur est effectivement une droite (Fig. 28).

B - ALLURE DE LA REACTION EN FONCTION DU TEMPS EN PRÉSENCE D'HYDROQUINONE

La méthode de COOPER et MELVILLE (4) de détermination de la vitesse d'initiation photochimique est basée sur l'étude des variations de la vitesse photochimique de la réaction inhibée en fonction du temps. La consommation de l'inhibiteur dans les processus de rupture, au cours de la photo-oxydation, doit provoquer une croissance de V_r .

Or, en voulant appliquer une telle méthode à la photo-oxydation de l'heptaldéhyde en présence d'hydroquinone, nous avons constaté que l'on ne peut observer aucune croissance de la vitesse au cours du temps.

La figure 29 montre que la vitesse photochimique de l'oxydation inhibée reste pratiquement constante au cours du temps, quand la concentration initiale de l'hydroquinone est comprise entre 4×10^{-4} et 16×10^{-4} mole . l⁻¹. Cela signifie qu'à la croissance de la vitesse photochimique provoquée par la disparition de l'inhibiteur initialement présent, se superpose une décroissance de cette même vitesse due à l'apparition d'un "auto-inhibiteur" en cours de photo-oxydation.* Remarquons que la constance de la vitesse dans nos mesures est un fait purement fortuit, il y a alors équilibre entre les deux phénomènes antagonistes.

Quand il existe un tel phénomène d'auto-inhibition la détermination de la vitesse d'initiation par la méthode de Cooper et Melville est incorrecte. On mesure en effet des variations globales de vitesse photochimique résultant de la compétition entre deux phénomènes

- consommation de l'inhibiteur initialement présent
- apparition d'un "auto-inhibiteur"

Or, de nombreux auteurs ont signalé l'existence d'une telle auto-inhibition de l'oxydation thermique ou photochimique de certains aldéhydes [benzaldéhyde (3), heptaldéhyde (1) et n-butyraldéhyde (5)] . On peut donc se demander si les précédentes déterminations quantitatives de vitesses d'initiation et de valeurs absolues de constantes de vitesse, utilisant la méthode de Cooper et Melville, n'ont pas été perturbées par ce phénomène d'auto-inhibition.

* Au cours de ces mesures sur réaction inhibée par l'hydroquinone, le degré d'avancement reste très faible, et la décroissance de la vitesse photochimique due à la consommation d'aldéhyde est tout à fait négligeable.

II - ETUDE DE L'ALLURE AUTO-INHIBEE DE LA REACTION AU COURS D'UNE EXPERIENCE.

Le phénomène d'auto-inhibition de l'oxydation thermique ou photochimique des aldéhydes est l'objet d'études et de controverses depuis plus de trente ans. Dès 1931, E. RAYMOND (58) concluait une remarquable étude cinétique de l'auto-oxydation du benzaldéhyde par la remarque suivante :

" La décroissance rapide du taux d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est due à des traces de stilbène et surtout à la persistance dans la solution de l'acide perbenzoïque formé dans l'auto-oxydation".

Les différents stades intermédiaires de l'oxydation des aldéhydes étaient alors mal connus, et l'examen critique des travaux de RAYMOND montre que les expériences, qui ont conduit à la conclusion précédente, n'ont en fait aucune valeur démonstrative.

En 1932, ALMQUIST et BRANCH (59), puis MULCAHY et WATT (60), en 1953, montrèrent aussi que la vitesse d'auto-oxydation du benzaldéhyde décroît plus rapidement que ne le laisse prévoir la consommation d'aldéhyde. En 1951, WATERS et WICKHAM-JONES (35), étudiant l'oxydation du benzaldéhyde contenant du para-crésol, considérèrent que l'oxydation est au contraire "catalysée" par l'acide perbenzoïque et que la décroissance de la vitesse est due à la décroissance de la concentration en peracide. Cette hypothèse ne peut expliquer le fait que la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde pur décroît dès le début de la réaction, alors que la concentration en peracide croît.

MULCAHY et WATT (61) reprennent en 1955 l'étude de l'auto-oxydation du benzaldéhyde et démontrent que l'auto-inhibiteur est produit par la décomposition (ou par toute autre réaction) du "peroxyde". * Cet inhibiteur serait, selon eux, un composé phénolique.

Enfin en 1961, SHIMONURA et NIWA (5) remarquent que la photo-oxydation du n-butyraldéhyde en phase liquide s'arrête après deux heures de réaction. Séparant, par chromatographie gazeuse, les différents produits secondaires de la réaction (eau, acétone, n-hexane, n-propyldicétone, n-propylbutyrate) ces auteurs ont pu re-

* MULCAHY et WATT ne précisent pas la nature de "ce peroxyde".

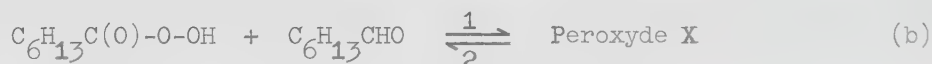
chercher l'auto-inhibiteur, en ajoutant successivement chacun de ces produits au butyraldéhyde. Seule, parmi tous les produits secondaires, l'eau peut retarder la réaction. L'eau serait donc, selon SHIMONURA et NIWA, l'"auto-inhibiteur" de la photo-oxydation du n-butyraldéhyde.

A - REACTIONS SECONDAIRES CONSECUTIVES A LA PHOTO-OXYDATION DE L'HEPTALDEHYDE EN ACIDE PERHEPTANOÏQUE.

La spectrophotométrie infra-rouge nous a permis de montrer que la réaction primaire de photo-oxydation



est suivie de la formation temporaire d'un produit d'addition par la réaction équilibrée



Le peroxyde X se décompose ensuite par voie radicalaire et ionique en deux molécules d'acide



La réaction globale d'oxydation de l'heptaldéhyde en acide heptanoïque a donc la stoechiométrie suivante



Nous remarquerons que l'équilibre (b) est déplacé vers la droite par la présence d'un grand excès d'heptaldéhyde et par la décomposition du peroxyde X. En outre, l'acide heptanoïque catalyse l'addition du peracide à l'aldéhyde et permet l'établissement très rapide de l'équilibre (b).

Aux tout premiers instants de la réaction, la vitesse de photo-oxydation déterminée à partir des mesures de consommation d'oxygène représente la vitesse d'oxydation de l'heptaldéhyde en acide perheptanoïque. L'oxygène se trouve alors engagé dans le peracide et chaque mole d'oxygène consommé entraîne la disparition d'une mole d'aldéhyde. Puis, au bout d'un certain temps les réactions secondaires prennent de l'importance, le peracide se transformant en peroxyde X et en acide. L'oxygène consommé est alors engagé dans ces produits et chaque mole d'oxygène consommé entraîne alors la disparition de 2 moles d'aldéhyde.

Par exemple, après 10 minutes de réaction, les dosages chimiques montrent que les $15,3 \times 10^{-4}$ moles d'oxygène consommé sont réparties ainsi

- $1,3 \times 10^{-4}$ mole dans le peracide
- $5,9 \times 10^{-4}$ mole dans le peroxyde X
- $8,1 \times 10^{-4}$ mole dans l'acide

91 % de l'oxygène consommé correspond donc à une consommation de 2 moles d'aldéhyde par mole d'oxygène.

Même en ne considérant que les produits principaux de la réaction, le mélange réactionnel apparaît être un système relativement complexe et on ne peut espérer faire une étude simple et complète de son évolution.

B - MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'AUTO-INHIBITION

Il y a phénomène d'auto-inhibition (ou plus exactement auto-retardation) si la vitesse photochimique décroît plus rapidement que ne le laisse prévoir la consommation d'aldéhyde.

Toutes les études qui vont suivre ont été effectuées à des pressions d'oxygène voisines de 480 mm Hg et à des concentrations d'aldéhyde voisines de $7,45 \text{ mole.l}^{-1}$. Pour faciliter la rédaction, on admettra que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse photochimique limite $(V_O)_A$ est pratiquement atteinte et que la vitesse photochimique est sensiblement proportionnelle à la consommation d'aldéhyde.

Nous avons tracé sur la figure 30 les courbes représentant, en fonction du temps, les variations de

- la vitesse photochimique mesurée expérimentalement [courbe (a)]
- la vitesse photochimique calculée en admettant que l'heptaldéhyde est oxydé en acide perheptanoïque [courbe (b)]
- la vitesse photochimique calculée en admettant que l'heptaldéhyde est oxydé en peroxyde X ou acide heptanoïque [courbe (c)] .

La courbe (d), qui représenterait les variations de la vitesse de photo-oxydation en l'absence de toute inhibition, serait tangente à la courbe (b) aux premiers instants de la réaction. Pour des temps de réaction supérieurs à 10 minutes, la courbe (d) serait pratiquement confondue avec la courbe (c). Nous avons représenté la courbe (d) en pointillé sur la figure 30.

Nous caractériserons l'inhibition par le rapport de la vitesse photochimique mesurée expérimentalement ($V_{\text{exp.}}$) à la vitesse calculée à partir de la consommation d'aldéhyde ($V_{\text{calc.}}$). La figure 31 représente la variation de ce rapport en fonction du temps. Les valeurs de $V_{\text{exp.}}$ sont déduites de la courbe (a) de la figure 30. Nous avons construit les deux courbes limites (e) et (f) en adoptant respectivement les valeurs de $V_{\text{calc.}}$ déduites des courbes (b) et (c) de la figure 30. La courbe (g), tracée en pointillé représenterait les variations du rapport des vitesses d'oxydation inhibée et non inhibée.

L'examen de ces courbes montre qu'il existe un degré d'inhibition maximum atteint après un temps de réaction de l'ordre de 20 minutes, le rapport des vitesses photochimiques étant

$$\left(\frac{V_{\text{exp.}}}{V_{\text{calc.}}} \right)_{\text{min.}} = 0,63$$

Il est important de remarquer la faible importance cinétique de ce phénomène d'auto-inhibition qui ne provoque qu'une diminution de 37 % de la vitesse d'oxydation. Lors des inhibitions par l'hydroquinone nous avons observé des vitesses d'oxydation réduites dans des rapports de 10 à 20.

C - ESSAIS D'IDENTIFICATION DE L'INHIBITEUR SE FORMANT EN COURS D'OXYDATION.

1 - INFLUENCE DE L'ACIDE HEPTANOÏQUE.

Selon MULCAHY et WATT (60), les acides auraient une faible influence inhibitrice sur l'oxydation thermique des aldéhydes. Par exemple, l'addition de 0,019 mole d'acide benzoïque à une mole de benzaldéhyde fait décroître la vitesse initiale d'auto-oxydation de 22 %. En outre, cet acide benzoïque modifierait l'allure de la réaction et réduirait l'importance du phénomène d'auto-inhibition.

a) Influence de l'acide heptanoïque sur la vitesse photochimique initiale.

Nous mesurons la vitesse photochimique initiale V_0 , en ajoutant des quantités croissantes d'acide heptanoïque dans l'heptaldéhyde pur. Les conditions de photo-oxydation sont

- $p_{O_2} = 480 \text{ mm Hg}$
- heptaldéhyde + 0 à 20 % acide heptanoïque (en volume)
- température de la phase liquide voisine de 3°C

Le tableau n° 21 rassemble nos résultats et la figure 32 les illustre. Nous avons représenté les points expérimentaux et la courbe calculée en admettant que V_o en présence d'acide est proportionnelle à la concentration d'aldéhyde.

TABLEAU n° 21

% acide (en volume)	0	6	10	20
V_o exp.	4,64	4,45	4,14	3,75
V_o calc.	4,64	4,36	4,18	3,71

La figure 32 montre que les écarts entre les points expérimentaux et les points calculés sont toujours inférieurs à 3 %. L'acide heptanoïque ne joue donc qu'un rôle de solvant transparent dans ce domaine de longueurs d'onde. Il ne provoque aucune inhibition, même en quantité très notable.

b) Influence de l'acide heptanoïque sur l'allure de la réaction au cours du temps.

En comparant les courbes (a) et (b) de la figure 33, représentant la consommation d'oxygène au cours de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde en absence et en présence d'acide heptanoïque (10 % en volume), on remarque que la décroissance de la pente des tangentes à la courbe (b) est moins rapide que dans le cas de la courbe (a).

On analyse, par spectrophotométrie infra-rouge, les mélanges réactionnels recueillis après photo-oxydation des phases liquides suivantes

- heptaldéhyde pur (spectre 2 de la figure 34)
- 90 % heptaldéhyde + 10 % acide heptanoïque (spectre 3)

Les réactions ont été arrêtées après consommation d'un même volume d'oxygène. Sur la figure 34, on remarque que l'addition d'acide heptanoïque provoque

- l'abaissement de la concentration en peracide
- l'augmentation de la concentration en peroxyde X

On peut alors admettre qu'en présence d'acide tout l'oxygène consommé se trouve engagé dans le peroxyde X et l'acide. A la consommation d'une mole d'oxygène correspond celle de 2 moles d'aldéhyde. On peut alors calculer la décroissance de la vitesse de photo-oxydation de l'heptaldéhyde en présence d'acide, à partir de l'aldéhyde consommé.

Il semble alors que la présence d'acide heptanoïque supprime (ou réduit de façon notable) le phénomène d'auto-inhibition dans la photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

2 - INFLUENCE DE L'EAU SUR LA VITESSE PHOTOCHIMIQUE INITIALE.

Les publications de SHIMONURA et NIWA (5), parues en 1961 au Japon, n'ont été signalées qu'en 1963 par les "Chemical Abstracts". Les auteurs identifiaient l'auto-inhibiteur formé dans la photo-oxydation du n-butyraldéhyde à l'eau. Nous avons l'intention d'examiner qualitativement l'influence de l'eau sur la vitesse de photo-oxydation. Nous avons alors entrepris une étude quantitative de cette influence pour confirmer ou infirmer les hypothèses des auteurs japonais.

L'étude analytique par spectrophotométrie infra-rouge de la deuxième partie nous a permis d'assurer que le pourcentage (en volume) de l'eau présente dans le mélange réactionnel, au cours d'une photo-oxydation de 60 minutes de l'heptaldéhyde pur, à une pression d'oxygène de 480 mm Hg et à 3°C, reste toujours inférieur à 0,2 % (cf. p. 34 et fig. 8).

Dans une première série de manipulations, nous avons mesuré les vitesses initiales de photo-oxydation de l'heptaldéhyde contenant des faibles quantités d'eau (0,1 à 4 % en volume) ; les conditions expérimentales étaient

- $p_{O_2} = 480$ mm Hg
- température de la phase liquide voisine de 3°C

Nous avons alors constaté qu'à partir de 1 % d'eau, l'effet inhibiteur de l'eau devient indépendant de la quantité d'eau ajoutée initialement [courbe (a) de la figure 35]. On atteint probablement avec 1 % d'eau la limite de solubilité de l'eau dans l'heptaldéhyde. En outre cette influence inhibitrice reste très faible : une addition de 1 % d'eau ne provoque qu'une diminution de 15 % de la vitesse photochimique initiale.

Il faut néanmoins remarquer que l'état d'auto-inhibition maximum n'est atteint, dans la photo-oxydation d'heptaldéhyde pur dans les mêmes conditions, qu'au bout de 20 minutes environ ; il existe alors dans le milieu réactionnel des quantités importantes d'acide (10 % en volume environ). Cet acide n'a aucun rôle inhibiteur, mais il peut, au moins, accroître la solubilité de l'eau dans l'heptaldéhyde, et favoriser ainsi l'influence inhibitrice de l'eau.

Il fallait donc étudier l'influence de l'eau (0,1 à 4 %) en présence d'acide heptanoïque (10 % en volume) sur V_0 . Nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau n° 22 et sur la figure 35. Nous avons tenu compte de l'effet de dilution par l'acide dans la deuxième série de mesures.

TABLEAU n° 22

EAU % en volume	0	0,1	0,2	0,5	1	1,2	2	4
Vitesse initiale de photo-oxydation du mélange binaire EAU + HEPTALDEHYDE	4,54	-	-	4,02	3,86	-	3,86	3,86
Vitesse initiale de photo-oxydation du mélange ternaire EAU + HEPTALDEHYDE + ACIDE HEPTANOÏQUE	4,30	4,16 (97%)	4,17 (97%)	3,55 (82,5%)	-	3,02 (69%)	2,77	2,65

L'eau est donc un inhibiteur peu efficace de l'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde.

Le rapport $\frac{V_{exp.}}{V_{calc.}}$, qui est une mesure du phénomène d'auto-inhibition de la photo-oxydation, a pour valeur minimum 0,63 dans les mêmes conditions expérimentales (480 mm Hg, 3°C). En présence de 10 % d'acide heptanoïque, il faudrait donc plus de 1,2 % d'eau (en volume) pour obtenir la même décroissance de la vitesse photochimique. Etant donné que le pourcentage d'eau présente dans le mélange réactionnel reste toujours inférieur à 0,2 %, l'eau ne peut être l'auto-inhibiteur principal de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde.

A cet argument quantitatif, nous joindrons les deux faits qualitatifs suivants

- l'auto-inhibiteur principal possède la faculté de s'éliminer rapidement du milieu réactionnel, soit parce qu'il est instable et se décompose thermiquement, soit parce qu'il participe à une réaction secondaire (cf. plus loin). L'eau, au contraire, ne peut s'éliminer du milieu réactionnel, les spectres infra-rouge d'échantillons d'heptaldéhyde en cours de photo-oxydation ou d'heptaldéhyde photo-oxydé évoluant thermiquement pendant plus de 48 heures montrent la persistance de la bande d'absorption de l'eau (3694 cm^{-1}).
- la présence initiale d'acide heptanoïque supprime l'auto-inhibition alors que ce même acide favorise l'influence inhibitrice de l'eau.

En conclusion, l'eau, qui est formée effectivement en cours de photo-oxydation, peut être considérée comme un auto-inhibiteur secondaire, peu efficace. Elle n'est, ni la seule cause, ni la plus importante de la décroissance rapide de la vitesse photo-chimique en cours d'oxydation. Nous infirmons donc les hypothèses de

3 - MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE D'INSTABILITE DE L'AUTO-INHIBITEUR PRINCIPAL.

On effectue une oxydation photochimique de l'heptaldéhyde pur dans les conditions expérimentales usuelles

- $p_{O_2} = 480$ mm Hg

- température de la phase liquide voisine de $3^{\circ}C$

Au bout d'environ 20 minutes, on atteint le maximum de l'auto-inhibition. On éteint alors la source lumineuse et on fait le vide au-dessus de la phase liquide. On laisse évoluer thermiquement le mélange réactionnel pendant des laps de temps croissants. On reprend ensuite la mesure de la vitesse de photo-oxydation en réintroduisant une même pression d'oxygène (480 mm Hg).

Dans le tableau n° 23, nous avons donné un exemple des variations de la vitesse photochimique au cours des 20 premières minutes d'une photo-oxydation et les valeurs de la vitesse à la reprise de l'oxydation (que nous notons $V_{R.O.}$). Dans la dernière ligne du tableau on compare les vitesses de reprise d'oxydation $V_{R.O.}$ à la vitesse correspondant au maximum d'inhibition (notée $V_{Inh. max.}$).

TABLEAU n° 23

Temps de Photo-oxydation (en mn)	Vitesses instantanées de photo-oxydation							
0 (V_o)					4,58			
5					3,75			
10					3,22			
15					2,94			
20 ($V_{Inh. max.}$)	2,68	2,65	2,46	2,67	2,66	2,62	2,51	
Intervalle de temps Δt entre arrêt et reprise de la photo-oxydation (en minutes)	12	15*	30	45*	60	120	240	
$V_{R.O.}$	3,24	3,24	3,41	3,68	4,25	4,00	3,70	
$\frac{V_{R.O.}}{V_{Inh. max.}}$	1,21	1,22	1,39	1,38	1,60	1,53	1,48	

* mesures correspondantes à une série différente de manipulations.

La figure 36 représente les variations du rapport $\frac{V_{R.O.}}{V_{Inh. max.}}$ en fonction de l'intervalle de temps Δt entre arrêt et reprise de la photo-oxydation. L'allure de la courbe représentative met en évidence les faits suivants :

- la vitesse photochimique initiale à la reprise de la réaction est toujours supérieure à la vitesse mesurée juste avant l'arrêt de la réaction.
- le rapport $\frac{V_{R.O.}}{V_{Inh. max.}}$ croît d'abord avec Δt , puis en devient pratiquement indépendant.
- quand ce rapport atteint sa limite supérieure ($\Delta t \neq 60$ mn) on peut admettre qu'il n'y a plus d'inhibition. En effet

$$\frac{V_{R.O.}}{V_{Inh. max.}} = 1,60$$

Or, au maximum d'auto-inhibition

$$\left(\frac{V_{exp.}}{V_{calc.}} \right)_{max} = \left(\frac{V_{Inh. max.}}{V_{calc.}} \right) = 0,63$$

Donc

$$V_{R.O.} \neq V_{calc.}$$

- l'augmentation de la vitesse consécutive à l'arrêt n'est pas due au renouvellement de la phase gazeuse. Si c'était le cas, le rapport serait indépendant du temps d'évolution thermique.

En conclusion, par simple évolution thermique, l'auto-inhibiteur principal s'élimine du milieu réactionnel. Au bout d'une heure environ, il a complètement disparu.

Si, parallèlement, on enregistre les spectres d'absorption infra-rouge d'échantillons prélevés au cours de l'évolution thermique post-photochimique, on observe

- la décroissance de la bande 3280 cm^{-1} du peracide et sa disparition après 1 heure d'évolution thermique
- la croissance des bandes 3618 et 3582 cm^{-1} du peroxyde X pendant la première heure de l'évolution thermique. Ces bandes diminuent ensuite très lentement, le peroxyde X se décomposant en acide.

4 - IDENTIFICATION DE L'AUTO-INHIBITEUR PRINCIPAL.

L'élimination de l'auto-inhibiteur, au cours de l'évolution thermique, du milieu réactionnel, peut être interprété

- soit par une instabilité thermique de ce corps
- soit par une réaction de l'inhibiteur avec une autre substance du mélange réactionnel.

On ne peut alors identifier l'auto-inhibiteur qu'à trois produits : un alcool à fonction primaire, le peracide et le peroxyde X.

On peut, en effet, imaginer la formation d'un alcool primaire, en cours de photo-oxydation, par décarboxylation du peracide. Cet alcool disparaîtrait par estérification avec l'acide également formé. Mais des études quantitatives d'inhibition ont montré qu'il fallait supposer l'existence d'une concentration minimum d'alcool, correspondant à un pourcentage de 6 % en volume, pour rendre compte quantitativement du phénomène d'auto-inhibition. Dans les spectres infra-rouges d'heptaldéhyde photo-oxydé, nous n'avons observé aucune bande attribuable à un alcool. *

L'inhibiteur provoquant la décroissance rapide de la vitesse de photo-oxydation ne pourrait être que le peracide ou le peroxyde X. Il apparaît expérimentalement que cet auto-inhibiteur serait plutôt le peracide que le peroxyde X. En effet,

- le peracide est très instable car sa transformation en peroxyde X est favorisée par l'excès d'heptaldéhyde et par la présence d'acide. A sa disparition, mise en évidence spectrophotométriquement, correspond une augmentation parallèle de la vitesse de reprise de photo-oxydation.
- la présence d'acide catalyse la transformation de peracide en peroxyde X. On comprend alors la suppression du phénomène d'auto-inhibition par l'acide ajouté initialement.

Par contre, le peroxyde X ne joue apparemment aucun rôle inhibiteur ou accélérateur important, et il ne semble pas intervenir dans le phénomène d'auto-inhibition. En effet,

- la concentration en peroxyde X croît au début de l'évolution thermique post-photochimique, et pourtant la vitesse de reprise de photo-oxydation croît également.

* Nous avons vérifié, au préalable, la validité de notre technique d'analyse par spectrophotométrie infra-rouge, pour le dosage de tels pourcentages d'alcool dans le milieu réactionnel.

- des études par spectrophotométrie infra-rouge ont montré que la décomposition du peroxyde X n'est pas accélérée par l'acide heptanoïque. On ne pourrait alors expliquer la suppression de l'auto-inhibition par addition d'acide.

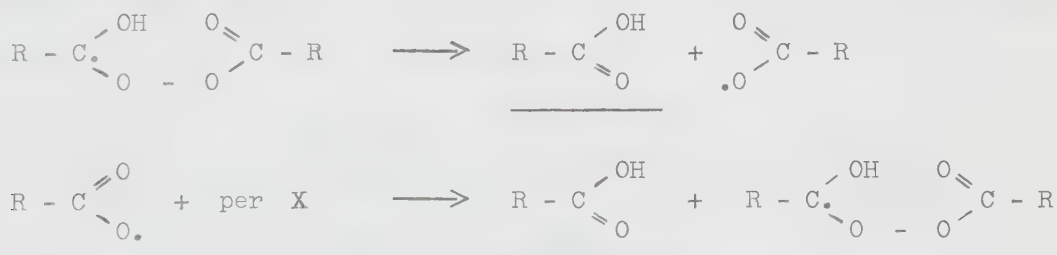
Il ne faut cependant pas oublier la complexité du système et il ne faut pas éliminer a priori l'hypothèse d'une influence du peroxyde X sur le cours de la réaction.

D - ESSAI DE REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION AU COURS DU TEMPS

La représentation schématique de la cinétique de la réaction au cours du temps doit rendre compte des faits expérimentaux suivants :

- le peracide a une influence inhibitrice
- le peroxyde X se décompose en deux molécules d'acide heptanoïque, sans qu'aucun produit moléculaire intermédiaire n'apparaisse.

On admet généralement que la décomposition des peroxydes et en particulier des peracides ((62) à (67)) procède selon deux mécanismes, l'un étant ionique, l'autre radicalaire. WATERS et WICKHAM-JONES (35) ont proposé un mécanisme ionique de décomposition du peroxyde X dérivé du benzaldéhyde. Il est probable que le peroxyde X dérivé de l'heptaldéhyde se décompose par voie ionique et également selon un mécanisme radicalaire en chaînes, propagées par les processus



Cette décomposition en chaînes serait induite par les radicaux libres r. ($\text{RCO}_3\cdot$ et $\text{RCO}\cdot$), qui sont présents dans le milieu et qui, comme le radical $\text{RCO}_2\cdot$, réagiraient avec le peroxyde X en lui arrachant son atome d'hydrogène tertiaire (donc mobile) :

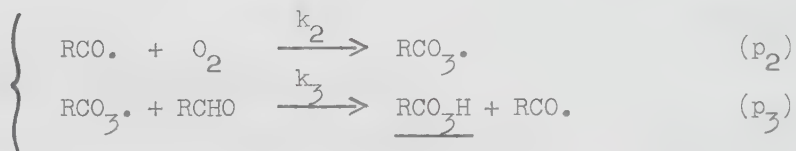


Pour représenter la réaction de photo-oxydation de l'heptaldéhyde à un instant quelconque, nous proposons le schéma cinétique indiqué ci-dessous *, qui implique une propagation compétitive de la chaîne d'oxydation de l'aldéhyde et de la chaîne de décomposition du peroxyde X.

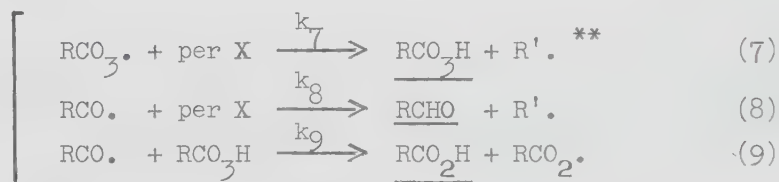
Initiation
photochimique



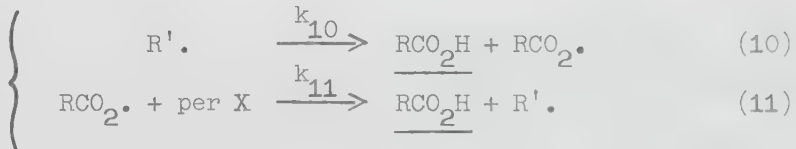
Propagation
(chaîne d'oxydation
de l'aldéhyde)



Processus de passage
de la chaîne d'oxydation
à la chaîne de décomposition



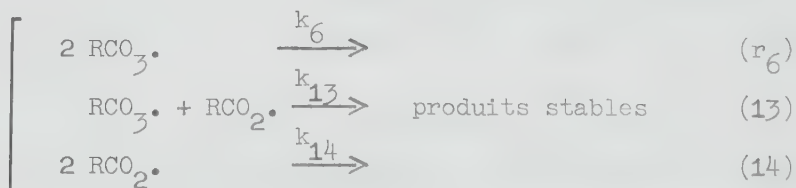
Propagation
(Chaîne de décomposition
du peroxyde X)



Processus de passage
de la chaîne de décomposition
à la chaîne d'oxydation



Rupture



* Dans un but de simplification et à titre d'exemple, ce schéma suppose qu'on est dans des conditions expérimentales telles que le processus de rupture prépondérant à l'instant initial est : $2 \text{RCO}_3\cdot \rightarrow \text{produits} \quad (r_6)$

**

R'·. représente le radical $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{C} - \text{R} \end{array}$

REMARQUES

- Nous avons supposé que le radical $\text{RCO}_2\cdot$ réagit avec le peracide en lui arrachant un radical $\text{OH}\cdot$. On imagine mal une telle réaction entre le peracide et les radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ et $\text{RCO}_3\cdot$; c'est pourquoi nous avons supposé que ces derniers radicaux ne réagissent pas avec le peracide.
- Nous avons, par ailleurs, admis que les radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ sont suffisamment stables pour réagir avant décarboxylation



Ce processus est exothermique dans le cas des radicaux aliphatiques et athermique dans le cas des radicaux aromatiques tels que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\cdot$. JAFFE, PROSEN et SZWARC (68) ont déterminé les chaleurs de dissociation des radicaux $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\cdot$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}_2\cdot$ (respectivement 17, 14 et 13 Kcal). L'exothermicité de la décomposition des radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ décroît quand la longueur de la chaîne carbonée augmente. Il est donc raisonnable d'admettre que les radicaux $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CO}_2\cdot$ ne se décarboxylent que partiellement. On rend compte ainsi de la présence de traces de CO_2 dans la phase gazeuse après une photo-oxydation.

CALCUL DE LA VITESSE INSTANTANÉE DE PHOTO-OXYDATION V.

En supposant que les radicaux sont en concentrations quasi-stationnaires et que les chaînes d'oxydation ou de décomposition sont suffisamment longues, on calcule la vitesse instantanée d'oxydation photochimique V définie par :

$$V = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_2(\text{RCO}_2\cdot)(\text{O}_2) = \left[k_3(\text{RCHO}) + k_7(\text{per X}) \right] (\text{RCO}_3\cdot)$$

On obtient finalement l'expression analytique suivante :

$$V = \frac{(\psi I)^{1/2} \left[k_3(\text{RCHO}) + k_7(\text{per X}) \right]}{\left[k_6 + k_{13}A + k_{14}A^2 \right]^{1/2}}$$

$$\text{avec } A = \frac{k_7(\text{per X})}{k_{12}(\text{RCHO})} + \frac{\left[k_8(\text{per X}) + k_9(\text{RCO}_3\text{H}) \right] \left[k_3(\text{RCHO}) + k_7(\text{per X}) \right]}{k_2 k_{12} (\text{O}_2) (\text{RCHO})}$$

On remarque que l'on obtient à nouveau l'expression de la vitesse initiale limite V_{0A} en faisant :

$$\begin{aligned} (\text{per X}) &= (\text{RCO}_3\text{H}) = 0 \\ (\text{RCHO}) &= (\text{RCHO})_0 \end{aligned}$$

L'analyse de l'expression de la vitesse instantanée est fort complexe. Néanmoins, l'influence inhibitrice du peracide est mise en évidence nettement, le terme (peracide) ne figurant qu'au dénominateur de l'expression de V. Par contre, le peroxyde X a, à la fois, un effet accélérateur et un effet inhibiteur et il est difficile de prévoir quelle est l'influence prépondérante du peroxyde X.

*

*

*

R E S U M E E T C O N C L U S I O N S

-:-:-:-:-

En 1954, Mc NESBY et DAVIS (1) ont étudié la photo-oxydation ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$), vers 30°C , de l'heptaldéhyde en phase liquide. La vitesse d'oxydation de l'aldéhyde pur augmenterait avec la pression d'oxygène p_{O_2} , puis deviendrait indépendante de celle-ci entre 200 et 400 mm Hg. Mais, à des pressions supérieures à 400 mm Hg, la vitesse augmenterait de nouveau avec p_{O_2} . Ce dernier résultat est tout à fait inattendu et n'a été observé dans aucune autre réaction de photo-oxydation d'aldéhyde. Aussi avons-nous étudié à nouveau l'oxydation photochimique de l'heptaldéhyde.

I - Dans la première partie, nous avons décrit les procédés de purification des substances de départ et le montage expérimental utilisé pour l'étude cinétique de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde. Les vitesses de photo-oxydation sont déterminées par des mesures de volume d'oxygène absorbé à pression constante. Il est alors nécessaire que la vitesse de dissolution de l'oxygène soit réglée par l'acte chimique proprement dit et non par un phénomène physique de diffusion. Notre montage permet de réaliser des conditions d'agitation de la phase liquide convenables et à la température des expériences la tension de vapeur de cette phase liquide (heptaldéhyde + n-décane) est négligeable devant p_{O_2} . La diffusion ne contrôle plus alors la vitesse de dissolution de l'oxygène.

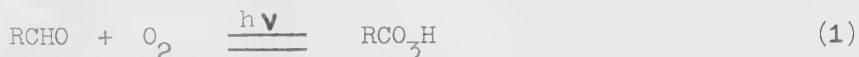
II - Nous avons rapporté dans la deuxième partie l'étude analytique de la réaction. L'oxydation photochimique (ou thermique) de nombreux aldéhydes RCHO , en phase liquide donne naissance, par réaction primaire, au peracide correspondant RCO_3H . Ce peracide donne, par réaction secondaire avec l'aldéhyde en grand excès, un composé d'addition que l'on appelle "peroxyde X". Le peroxyde X se décompose ensuite en deux molécules d'acide RCOOH .

La méthode iodométrique de D'ANS et FREY (19) permet de doser le seul peracide. Le dosage de la somme des peroxydes (peracide + peroxyde X) est effectué selon la méthode de SULLY (21), qui est également iodométrique. Un dosage de l'acidité globale permet alors de calculer la répartition de l'oxygène consommé entre les différents produits de la réaction. Ces dosages chimiques montrent que les produits primaires de la photo-oxydation de l'heptaldéhyde sont bien des peroxydes (dont le peracide).

La spectrophotométrie infra-rouge, se prêtant particulièrement bien à l'étude des systèmes en évolution, nous a permis d'examiner la formation et la disparition des corps intermédiaires. BRINER et coll. (23) avaient étudié en 1954 l'auto-oxydation du benzaldéhyde par la même technique, mais n'avaient pu mettre en évidence aucun autre corps intermédiaire que le peracide. L'étude

infra-rouge. La bande de l'eau (3694 cm^{-1}) reste constante au cours de l'évolution thermique du mélange réactionnel ; l'eau se formerait donc au cours de la photo-oxydation et ne serait pas un produit de réactions secondaires.

Du point de vue des études cinétiques, la spectrophotométrie infra-rouge fournit un argument nouveau à l'hypothèse de formation primaire du peracide par photo-oxydation d'aldéhyde



En effet, le peracide atteint le premier une concentration stationnaire, alors que le peroxyde X continue à croître. La croissance de la concentration en peracide est donc limitée par la réaction d'addition du peracide avec l'aldéhyde.



Le peroxyde X atteint ensuite une concentration stationnaire car il se décompose thermiquement en deux molécules d'acide ; l'acide se dimérise dès sa formation



Le développement des bandes de l'acide se fait aux dépens du peroxyde X.

Etant donné que, seule la réaction (1) consomme de l'oxygène, et que, dans nos expériences cinétiques, la vitesse de photo-oxydation a été déterminée à partir de mesures d'absorption d'oxygène, il est clair que nous avons étudié ainsi la cinétique de la réaction primaire de photo-oxydation de l'heptaldéhyde en acide perheptanoïque.

III - L'"étude cinétique à l'instant initial" de la troisième partie a été effectuée dans les conditions expérimentales suivantes

- irradiation lumineuse due essentiellement aux radiations 2967, 3023 et 3130 Å (cette dernière étant la plus intense).
- heptaldéhyde pur ou en solution dans le n-décane.
- pressions d'oxygène comprises entre 50 et 720 mm Hg.
- température de la phase liquide variable entre 2 et 18°C.

Nous avons obtenu les résultats expérimentaux suivants :

- a) Le rendement quantique global moyen est élevé ; dans les conditions de photo-oxydation ($p_{O_2} = 683$ mm Hg, heptaldéhyde pur, $3^\circ C$), nous avons mesuré un rendement quantique égal à 500.
- b) La vitesse initiale de photo-oxydation V_o est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée.
- c) La pression d'oxygène et la concentration d'heptaldéhyde ont des influences cinétiques symétriques, les courbes représentant respectivement les variations de V_o en fonction de p_{O_2} et de $(RCHO)_o$ ont des allures semblables. Il existe deux cas limites :

- 1 - aux plus fortes valeurs du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_o}$, la vitesse initiale V_o tend à devenir indépendante de la pression d'oxygène et proportionnelle à la concentration initiale d'aldéhyde :

$$V_o \longrightarrow V_{oA} = k_A I^{1/2} (RCHO)_o \quad (A)$$

- 2 - aux plus faibles valeurs du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_o}$, V_o tend, au contraire, à devenir indépendante de la concentration initiale d'aldéhyde et proportionnelle à la pression d'oxygène :

$$V_o \longrightarrow V_{oB} = k_B I^{1/2} p_{O_2} \quad (B)$$

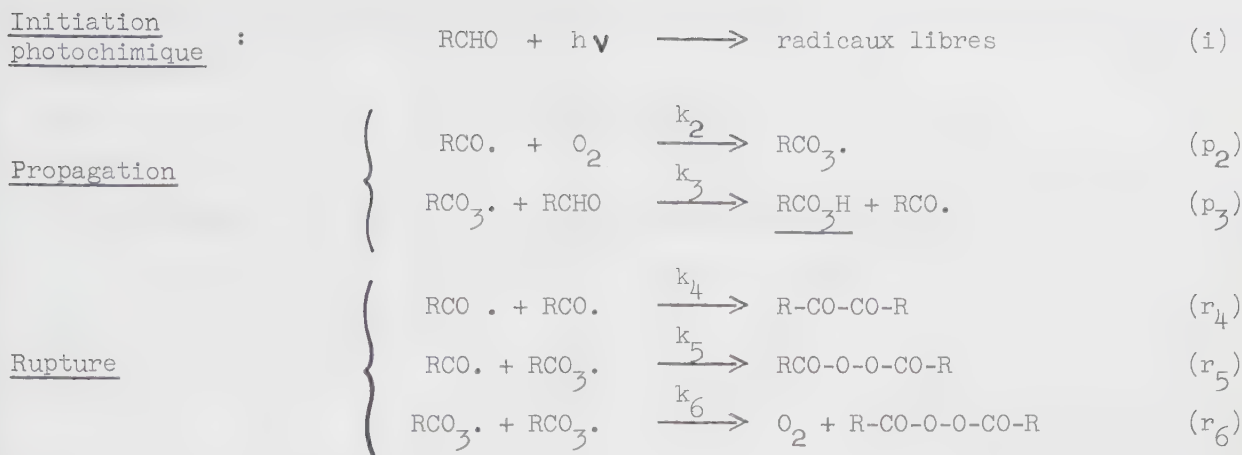
- d) A "forte" valeur du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_o}$ (161 mm Hg . mole⁻¹ . l) ; $\log V_o$ varie à peu près linéairement avec $\frac{10^3}{T^\circ K}$, ce qui permet de déterminer l'énergie d'activation de la réaction dans ces conditions :

$$E_a = 4,5 \pm 0,5 \text{ kcal/mole}$$

A "faible" valeur du quotient $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_o}$ ($14,2$ mm Hg . mole⁻¹ . l), les résultats d'expériences très délicates montrent que la vitesse photochimique initiale varie très peu avec la température ; l'énergie d'activation apparente de la réaction est alors pratiquement nulle ou très légèrement négative :

$$E_b = - 0,5 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

Nos résultats expérimentaux, contrairement à ceux de Mc NESBY et DAVIS (1), montrent qu'à l'instant initial l'heptaldéhyde s'oxyde photochimiquement selon un mécanisme en chaînes tout à fait analogue à celui d'autres aldéhydes (2, 3, 4). Le schéma cinétique proposé est le suivant :



La vitesse initiale de photo-oxydation, calculée à partir de ce schéma s'écrit :

$$V_o = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{k_3}{(k_4 \beta_o^2 + k_5 \beta_o + k_6)^{1/2}} (\psi I)^{1/2} (\text{RCHO})_o \quad (I)$$

où ψ est le rendement quantique primaire du processus d'initiation ($0 < \psi < 1$) et où nous avons posé :

$$\beta_o = \frac{(\text{RCO.})}{(\text{RCO}_3.)} = \frac{k_3 (\text{RCHO})_o}{k_2 (\text{O}_2)}$$

1 - Examen des cas limites

Dans le premier cas limite, correspondant à $\beta_o \longrightarrow 0$, l'expression (I) se réduit à :

$$V_o \text{ A calc.} = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} (\psi I)^{1/2} (\text{RCHO})_o \quad (I_A)$$

relation tout à fait analogue à l'expression empirique limite (A); β_o tend effectivement vers zéro quand $\frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{RCHO})_o}$ croît indéfiniment.

L'identification des grandeurs

$$k_A = \frac{k_3}{k_6^{1/2}} \psi^{1/2}$$

permet de calculer l'énergie d'activation globale limite E_A ($E_A = E_3 - 1/2 E_6$) qui doit être très voisine de l'énergie d'activation E_a déterminée pour

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{(\text{RCHO})_o} = 161 \text{ mm Hg} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$$

$$E_3 \# E_3 - 1/2 E_6 \# 4,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Dans le deuxième cas limite, correspondant à $\beta_o \longrightarrow \infty$, l'expression (I) se réduit à :

$$V_{oB \text{ calc.}} = \frac{k_2}{k_4^{1/2}} (\Psi I)^{1/2} (O_2) \quad (I_B)$$

Si on admet la loi de HENRY, la concentration stationnaire (O_2) de l'oxygène étant voisine de la solubilité de l'oxygène $(O_2)_s$ à la pression p_{O_2} considérée, on a :

$$(O_2) \# (O_2)_s = \chi p_{O_2}$$

L'expression empirique (B) se présente sous la forme (B')

$$V_{oB} \# \frac{k_B}{\chi} I^{1/2} (O_2) \quad (B')$$

L'expression (B') est tout à fait analogue à (I_B) . L'énergie d'activation globale E_B , limite et apparente (à p_{O_2} constante) est donc :

$$E_B \# (E_2 - \frac{1}{2} E_4) - Q$$

Q étant la chaleur de dissolution de l'oxygène dans l'aldéhyde ($Q > 0$) (vraisemblablement de l'ordre de $+1$ à $+2$ kcal.mole⁻¹). Les énergies d'activation E_2 et E_4 étant très faibles, on doit s'attendre à trouver E_B pratiquement nulle, ou même légèrement négative.

Nous avons mesuré, pour $\frac{p_{O_2}}{(RCHO)_o} = 14,2$ mm Hg . mole⁻¹. l, une énergie d'activation globale apparente :

$$E_b = -0,5 \pm 1 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

E_b étant voisine de E_B , il n'est donc pas étonnant que E_b ait été trouvée pratiquement nulle ou très légèrement négative.

2 - Examen du cas général

L'expression (I) de V_o , vitesse initiale photochimique, peut encore s'écrire :

$$V_o^{-1} - V_{oA}^{-1} \left[1 + 2\sigma (X \chi)^{-1} Y (RCHO)_o p_{O_2}^{-1} + (X \chi)^{-2} Y^2 (RCHO)_o^2 p_{O_2}^{-2} \right]^{1/2} \quad (II)$$

$$\text{avec } X = k_2 k_4^{-1/2}, \quad Y = k_3 k_6^{-1/2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{1}{2} k_5 (k_4 k_6)^{-1/2}$$

L'allure observée des variations de V_o^{-1} avec $p_{O_2}^{-1}$ est semblable à celle prévue à partir du mécanisme proposé, dans le cas $\sigma < 1$. Les résultats expérimentaux sont

compatibles avec les valeurs suivantes, la température de la phase liquide étant maintenue à 3°C :

$$(X \ x)^{-1} (\psi \ I)^{-1/2} = 65 \ (\text{cm}^3 \ O_2)^{-1} \cdot \text{mn.} (5 \ \text{cm}^3) \cdot \text{mm Hg}$$

$$Y^{-1} (\psi \ I)^{-1/2} = 1,3 \ (\text{cm}^3 \ O_2)^{-1} \cdot \text{mn.} (5 \ \text{cm}^3) \cdot \text{mole. l}^{-1}$$

On est alors conduit à admettre :

$$\sigma = 0,1 \ \text{à} \ 0,2$$

Une étude analogue de l'influence de $(RCHO)_0$ sur V_0 a été faite et il y a, à nouveau, compatibilité entre les courbes théoriques et les points expérimentaux si on adopte les valeurs suivantes :

$$(X \ x)^{-1} (\psi \ I)^{-1/2} = 57 \ (\text{cm}^3 \ O_2)^{-1} \cdot \text{mn.} (5 \ \text{cm}^3) \cdot \text{mm Hg}$$

$$Y^{-1} (\psi \ I)^{-1/2} = 1,14 \ (\text{cm}^3 \ O_2)^{-1} \cdot \text{mn.} (5 \ \text{cm}^3) \cdot \text{mole. l}^{-1}$$

$$\sigma = 0,1 \ \text{à} \ 0,2$$

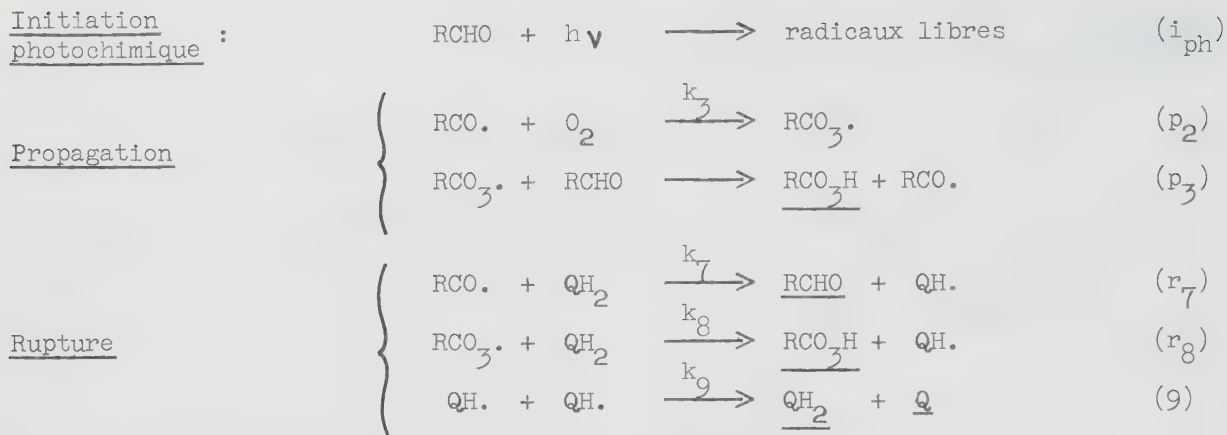
On peut alors établir les relations suivantes entre les constantes de vitesses des différents processus élémentaires :

$$k_3 k_6^{-1/2} \approx 0,1 \ \text{mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \quad (\text{à } 3^\circ\text{C})$$

$$k_2 k_4^{-1/2} \approx 4 \times 10^2 \ \text{mole}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \quad (\text{à } 3^\circ\text{C})$$

$$k_5 (k_4 k_6)^{-1/2} \# 0,2 \ \text{à} \ 0,4$$

IV - Nous avons enfin étudié dans une quatrième partie l'inhibition de la photo-oxydation par l'hydroquinone. En présence de concentrations d'hydroquinone suffisamment grandes pour que les processus de rupture (r_4) , (r_5) et (r_6) soient d'importance négligeable devant (r_7) et (r_8) et suffisamment faibles pour que les chaînes restent longues, le schéma cinétique de la réaction d'oxydation inhibée est :



La vitesse initiale de photo-oxydation inhibée V_{r_0} a l'expression suivante

$$V_{r_0} = \frac{2 \phi I}{(\text{QH}_2)_0} \cdot \frac{k_3 (\text{RCHO})_0}{k_8 \left[1 + \frac{k_3 k_7}{k_2 k_8} \frac{(\text{RCHO})_0}{\text{O}_2} \right]}$$

Il est intéressant de remarquer que les courbes représentatives des variations de $V_{r_0}^{-1}$ en fonction de $p_{\text{O}_2}^{-1}$ et $(\text{RCHO})_0^{-1}$ sont des droites et non plus des hyperboles, comme dans la photo-oxydation de l'aldéhyde.

Nous avons vérifié expérimentalement que V_{r_0} est proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée et inversement proportionnelle à la concentration initiale d'hydroquinone. Dans cette étude d'inhibition, notre but n'était pas tant de vérifier la similitude du mécanisme d'inhibition de l'heptaldéhyde avec celui d'autres aldéhydes que de déterminer par la méthode de COOPER et MELVILLE la vitesse d'initiation photochimique et la valeur des produits $k_3 k_6^{-1/2}$ et $k_2 k_4^{-1/2}$. En fait, nous avons montré que, dans le cas de l'heptaldéhyde, la méthode de COOPER et MELVILLE (4) n'est pas applicable, car on ne détermine expérimentalement que des variations globales de la vitesse de photo-oxydation inhibée. Il y a, en effet, compétition entre deux phénomènes antagonistes

- croissance de la vitesse d'oxydation inhibée due à la consommation de l'inhibiteur ajouté initialement
- décroissance de cette même vitesse due à l'apparition d'un "auto-inhibiteur", se formant au cours de la photo-oxydation.

L'auto-inhibition a été étudiée quantitativement ; le phénomène est de faible importance cinétique (réduction maximum de la vitesse de 37 %). Tentant d'élucider la nature de l'auto-inhibiteur, nous avons mis en évidence les faits expérimentaux suivants :

- L'acide heptanoïque ajouté initialement à l'heptaldéhyde n'a aucune influence inhibitrice, mais modifie à la fois les variations de la vitesse au cours du temps (suppression de l'auto-inhibition) et la composition du mélange réactionnel en fin de photo-oxydation (abaissement de la concentration en peracide).
- L'"auto-inhibiteur" est instable dans le milieu réactionnel et disparaît au bout d'une heure d'évolution thermique.
- L'eau se formant en cours d'oxydation photochimique est un inhibiteur peu efficace, mais ne peut être l'"auto-inhibiteur" cherché (contrairement à ce qu'affirment SHIMONURA et NIWA (5)).

Ces différents faits expérimentaux et l'examen par spectrophotométrie infra-rouge du mélange réactionnel nous ont conduit à supposer que le peracide est l'auto-inhibiteur cherché, le peroxyde X ne jouant apparemment aucun rôle inhibiteur ou catalytique. L'essai de représentation schématique que nous proposons implique un mécanisme radicalaire de décomposition en chaînes du peroxyde X et interprète l'influence inhibitrice du peracide.

*

*

*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-:-:-:-:-

- (1) J.R. Mc NESBY et T.W. DAVIS - J. Am. Chem. Soc., 76, 2148 (1954).
- (2) P. FILLET, M. NICLAUSE, M. LETORT - Compt. Rend. Acad. Sciences 236, 1489 (1953);
J. de chimie phys., 53, 8 (1956).
- (3) T.A. INGLES et H.W. MELVILLE - Proc. Roy. Soc. (London) A. 218, 175 (1953).
- (4) H.R. COOPER et H.W. MELVILLE - J. Chem. Soc. 1984 (1951).
- (5) K. SHIMONURA et H. NIWA - J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec. 82, 1244 et 1314
(1961).
- (6) M.F.R. MULCAHY et I.C. WATT - Proc. Roy. Soc. (London) A 216, 10 (1953).
- (7) L. DEBIAIS, M. NICLAUSE et M. LETORT - Compt. Rend. Acad. Sciences, 239, 539
(1954) ; J. de Chimie phys., 56, 41 (1959).
L. DEBIAIS - Thèse de Doctorat, Nancy (1954).
- (8) G.T. KOHLMAN - J. Phys. Chem., 33, 226 (1929).
- (9) W.T. BOWIE - J. Am. Chem. Soc., 37, 1721 (1915).
- (10) L. FARKAS - Zeit. Phys. Chem., B 23, 89 (1933).
- (11) L. FARKAS et SACCHSE - Zeit. Phys. Chem., B 27 - 28, 111 (1934).
- (12) W. FRANKENBURGER - Zeits. Elektrochem., 36, 759 (1930).
- (13) W. FRANKENBURGER et H. KLINKHARDT - Zeit. Phys. Chem., B 15, 421 (1932).
- (14) J. LEMAIRE - Thèse de 3ème cycle - Nancy (1962).
- (15) E.J. BOWEN - J. Chem. Soc., 1935 76
- (16) A.E. GILLAM et E.S. STERN - "INTRODUCTION TO ELECTRONIC ABSORP. SPECTROSCOPY IN
ORG. CHEM.", Ed. E. Arnold (Londres) (1957).
- (17) CONRAD et BILLROTH - Zeit. Phys. Chem., B 23, 315 (1933).
- (18) A. KIRMANN et CANTACUZENE - Compt. Rend. Acad. Sciences, 248, 1968 (1959).

- (19) D'ANS et FREY - Z. Anorg. Chem., 84, 145 (1914).
- (20) C.E.H. BANN et J.B. WILLIAMSON - Trans. Far. Soc., 47, 721 (1951).
- (21) B.D. SULLY - Analyst., 79, 86 (1954).
- (22) G. WITTIG et G. PIEPER - Liebigs Ann. der Chemie, 546, 142 (1941).
- (23) E. BRINER, P. de CHASTONAY, H. PAILLARD - Helv. Chim. Acta, 37 (1) 345-359 (1954).
- (24) E. BRINER, P. de CHASTONAY - Helv. Chim. Acta, 37 (1) 1346 (1954).
- (25) B. PHILIPPS, F.C. FROSTICK Jr, P.S. STARCHER - J. Am. Chem. Soc. 79, 5982 (1957).
- (26) A.V. KARYAKIN - Russian Chem. Reviews, 30, 460 (1961).
- (27) POZEFSKY et COGGESHAL - Anal. Chem. 23, 1611 (1951).
- (28) S. PINCHAS - Anal. Chem. 27, 2 (1955).
- (29) S. PINCHAS - Anal. Chem. 29, 334 (1957).
- (30) H.P. KAUFMANN et H. KIRSCHNEK - Fette und Seifen, 55 (12) 847 (1953).
- (31) W.E. PARKER, C. RICCIUTI, C.L. OGG et D. SWERN - J. Am. Chem. Soc., 77, 4037 (1955).
- (32) D. SWERN, L.P. WITNAUER, C.R. EDDY et W.E. PARKER - J. Am. Chem. Soc., 77, 5537, (1955).
- (33) SINCLAIR, Mc KAY et JONES - J. Am. Chem. Soc., 74, 2570, 2575 et 2578 (1952).
- (34) M. NICLAUSE - J. de Chimie Physique, 49, 157 (1952).
Thèse de Doctorat es Sciences Physiques, Nancy (1953).
Publ. Sc. et Techn. du Ministère de l'Air n° 292 (1954).
- (35) W.A. WATERS et C. WICKHAM JONES - J. Chem. Soc., 1951, 812.
- (36) L. BATEMAN et A.L. MORRIS - Trans. Far. Soc., 49, 1026 (1953).
- (37) KAGAN et LUBARSKI - J. Phys. Chem., 39, 837 (1935).
- (38) J. D'ANS, K.H. DOSSOW et J. MATTNER - Angew. Chem., 66, 633 (1954).
- (39) W.H.T. DAVIDSON - J. Chem. Soc., 1951, 2456.
- (40) W.A.Jr. NOYES et P.A. LEIGHTON - The Photochemistry of Gases, Reinhold. Publ. Corp., New-York (1951).
- (41) W.G. LEIGHTON et G.S. FORBES - J. Am. Chem. Soc., 52, 3139 (1930).

- (42) F.P. BRACKETT Jr et G.S. FORBES - J. Am. Chem. Soc., 55, 4459 (1933).
- (43) G.S. FORBES et L.J. HEIDT - J. Am. Chem. Soc., 56, 2363 (1934).
- (44) E.C. PITZER, N.E. GORDON et D.A. WILSON - J. Am. Chem. Soc., 58, 67 (1936).
- (45) Mc BRADY et LIVINGSTON - J. Phys. Chem., 50, 176 (1946).
- (46) H.L.J. BACKSTROM - J. Am. Chem. Soc., 49, 1460 (1927).
- (47) L. BATEMAN et G. GEE - Trans. Far. Soc., 47, 155 (1951).
- (48) L. BATEMAN, J.L. BOLLAND et G. GEE - Trans. Far. Soc., 47, 274 (1951).
- (49) L. BATEMAN, G. GEE, A.L. MORRIS et WATSON - Far. Soc. Disc., 10, 250 (1951).
- (50) F.E. BLACET, J.G. CALVERT - J. Am. Chem. Soc., 73, 661, (1951).
- (51) F.E. BLACET, J.G. CALVERT - J. Am. Chem. Soc., 73, 667, (1951).
- (52) P.D. ZEMANY, M. BURTON - J. Am. Chem. Soc., 73, 499 (1951).
- (53) F.E. BLACET, J.N. PITTS Jr - J. Am. Chem. Soc., 74, 3382 (1952).
- (54) J.G. CALVERT, J.N. PITTS Jr, D.D. THOMPSON - J. Am. Chem. Soc., 78, 4239 (1956).
- (55) J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT - "The Solubility of Non electrolytes"
REINHOLD Publ. Corp., New-York, 3ème édition, p. 243 (1950).
- (56) C.A. Mc DOWELL et S. SIFNIADES - Can. J. Chem., 41, 300 (1963).
- (57) BOLLAND et TEN HAVE - Trans. Far. Soc., 43, 201 (1947).
- (58) E. RAYMOND - J. de Chimie Physique, 28, 316, 421 et 480 (1931).
- (59) H.J. AIMQUIST et G.E.K. BRANCH - J. Am. Chem. Soc., 54, 2293 (1932).
- (60) M.F.R. MULCAHY et I.C. WATT - Proc. Roy. Soc., A 216, 10 (1953).
- (61) M.F.R. MULCAHY et I.C. WATT - Australian J. Chem., 8, 564 (1955).
- (62) D. LEFORT, C. PAQUOT, J. SORBA - Bull. Soc. Chim. France, 1959, 1385.
- (63) D. LEFORT, J. SORBA et D. ROUILLARD - Bull. Soc. Chim. France, 1961,
2219 et 2373.
- (64) F. FICHTER et W. LINDENMAIER - Helv. Chim. Acta, 12, 559 (1929).

- (65) F. FICHTER et E. KRUMMEMACHER - Helv. Chim. Acta, 1, 146 (1918).
- (66) F. FICHTER et H. REEB - Helv. Chim. Acta, 6, 450 (1923).
- (67) W.E. PARKER, W.P. NITNAUER et D. SWERN - J. Am. Chem. Soc., 80, 323 (1958).
- (68) L. JAFFE, E.J. PROSEN et M. SZWARC - J. Chem. Phys., 27 (2) 416 (1957).

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-

	pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	
A - Purification des substances de départ	4
B - Dispositif expérimental	7
DEUXIEME PARTIE : ETUDE ANALYTIQUE DE LA REACTION.	
A - Etude analytique par dosages chimiques	15
B - Etude analytique par spectrophotométrie infra-rouge	21
TROISIEME PARTIE : ETUDE DE LA VITESSE ET DU MECANISME DE LA REACTION A L'INSTANT INITIAL.	
I - Etude cinétique à l'instant initial	46
II - Mécanisme réactionnel à l'instant initial	64
QUATRIEME PARTIE : INHIBITION ET AUTO-INHIBITION DE LA REACTION.	
I - Etude de la réaction en présence d'hydroquinone	84
II - Etude de l'allure auto-inhibée de la réaction au cours d'une expérience	91
RESUME ET CONCLUSIONS	106
Références bibliographiques	115

*

*

*

DEUXIEME THESE

-:-:-:-:-

Proposition donnée par la Faculté :

COMPLEXES

PAR

TRANSFERT DE CHARGE

-:-:-:-:-

F I G U R E S

d e l a

P R E M I E R E T H E S E

p r é s e n t é e p a r

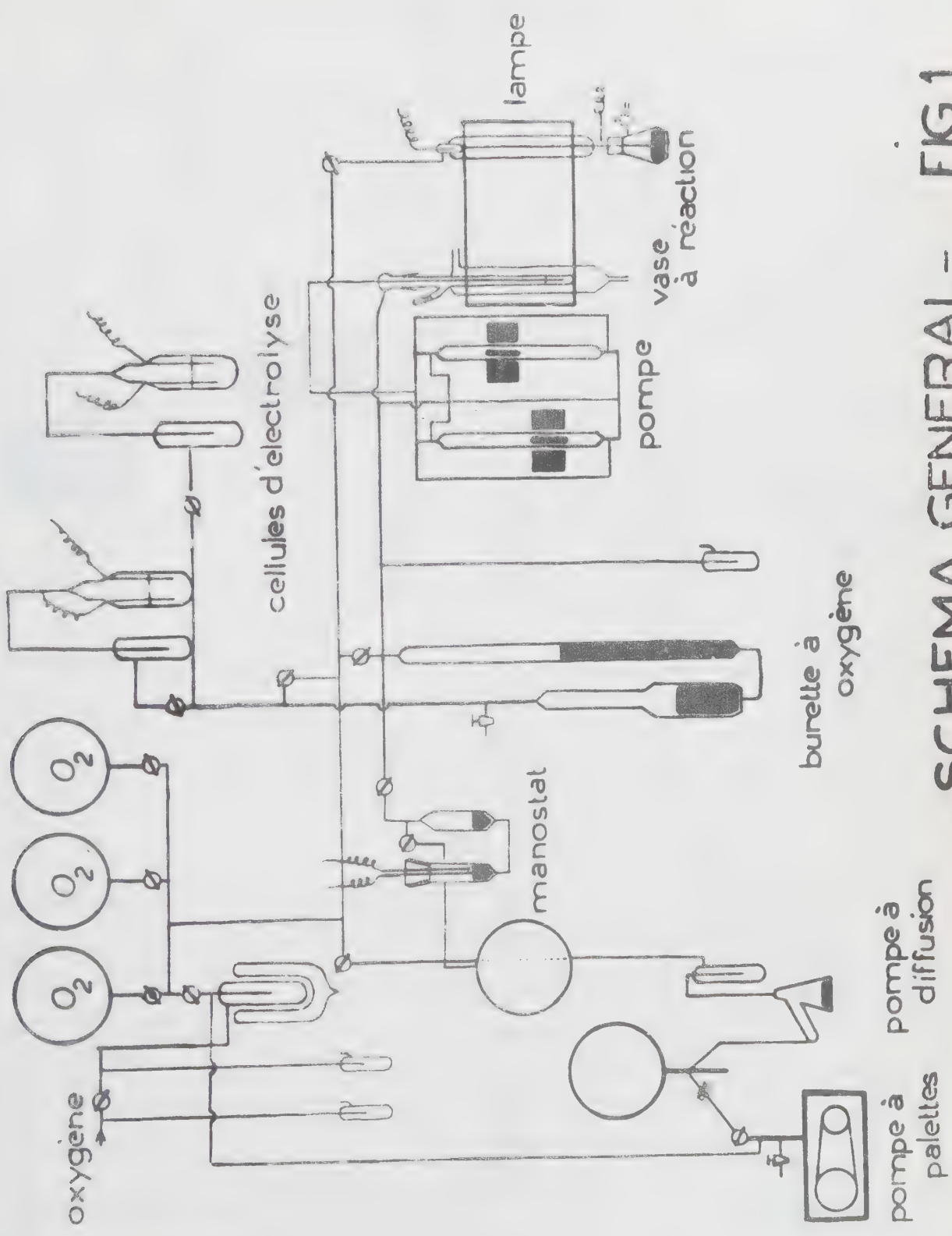
J a c q u e s L E M A I R E

-:-:-:-:-

ETUDE ANALYTIQUE ET CINETIQUE DE
L ' OXYDATION PHOTOCHEMIQUE DE L ' HEPTALDEHYDE

-:-:-:-:-

FIGURE 1 : Schéma général de l'appareillage.



-SCHEMA GENERAL- FIG.1

FIGURE 2 : Thermal agitation du vase à réaction et pompe à circulation d'oxygène.

*

*

*

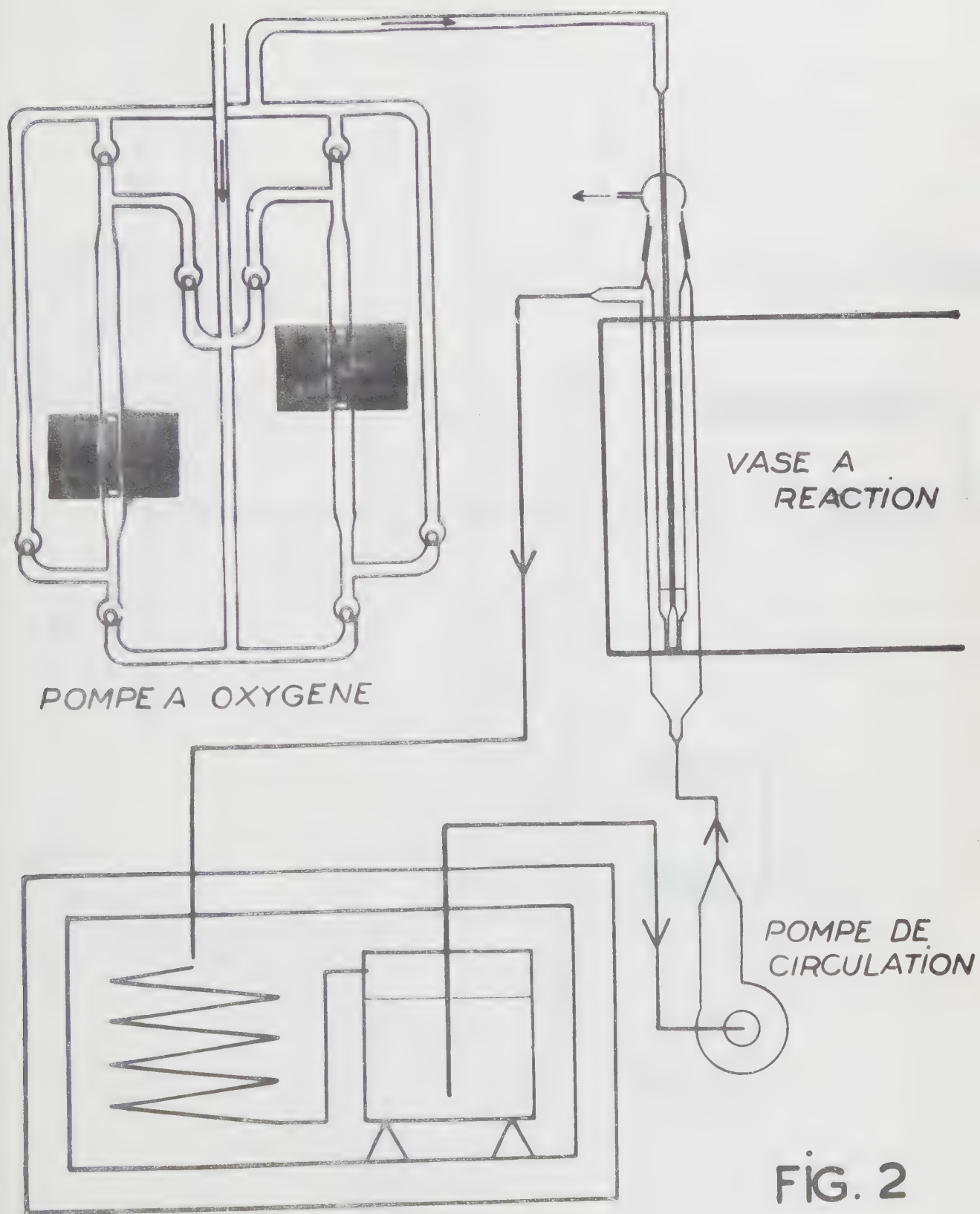


FIG. 2

FIGURE 3 : Appareil de mesure de la consommation d'oxygène
à pression constante.

*
*
*

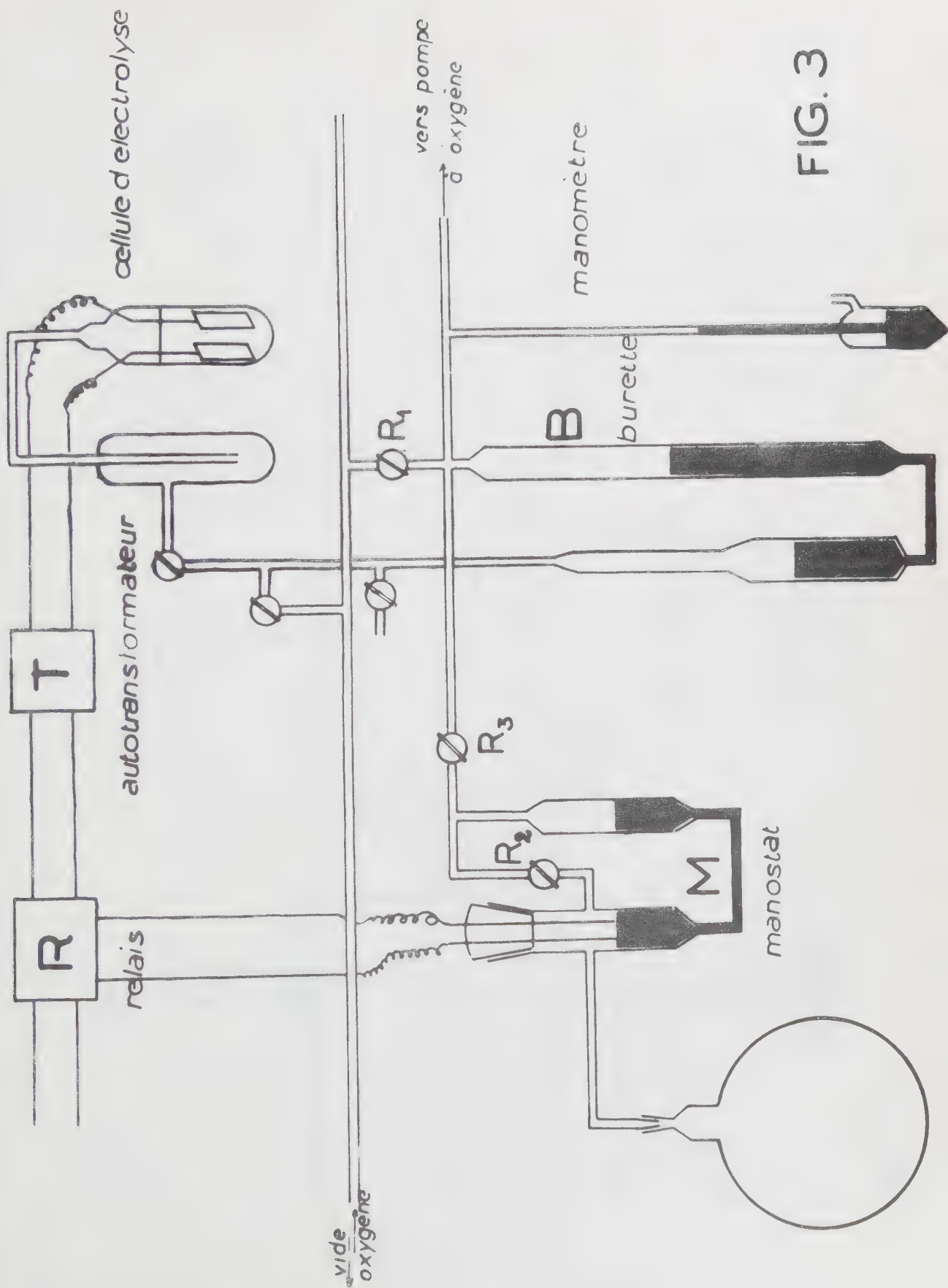


FIG. 3

FIGURE 4 : Schéma de l'alimentation électrique de la lampe
à vapeur de mercure, type "basse pression", et
de la thermostatisation de cette même lampe.

* *

*

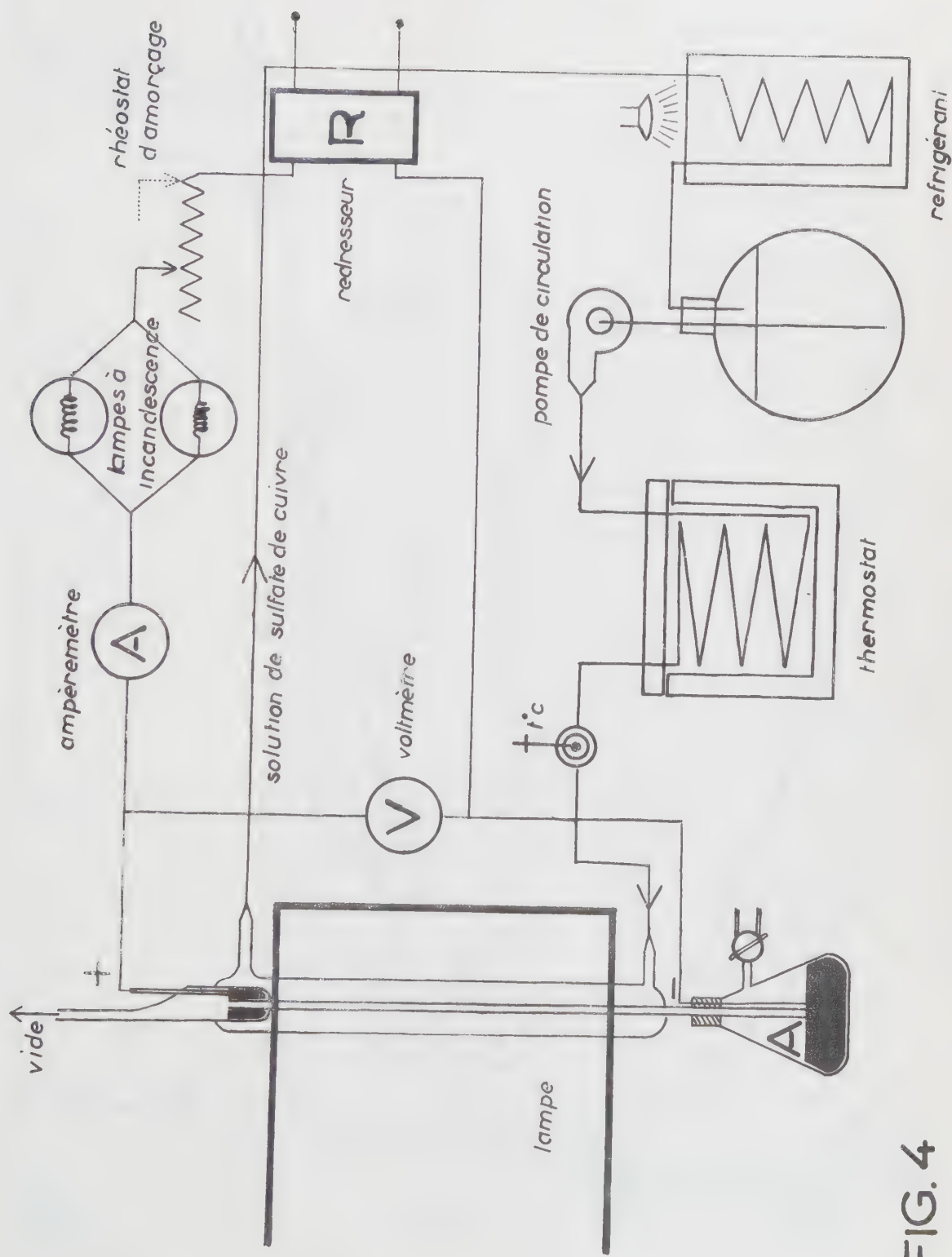


FIG. 4

FIGURE 5 : Spectres d'absorption ultra-violette des filtres photochimiques.

a - densité optique d'une épaisseur de 1 cm d'une solution à 145 g/l de sulfate de nickel et à 41,5 g/l de sulfate de cobalt (solution I).

b - densité optique d'une épaisseur de 1 cm d'une solution à 15 g/l de sulfate de cuivre (solution II).

c - densité optique de l'ensemble des deux filtres constitués, l'un, par une épaisseur de 2 cm de solution I, et l'autre, par une épaisseur de 1 cm de solution II.

* *

*

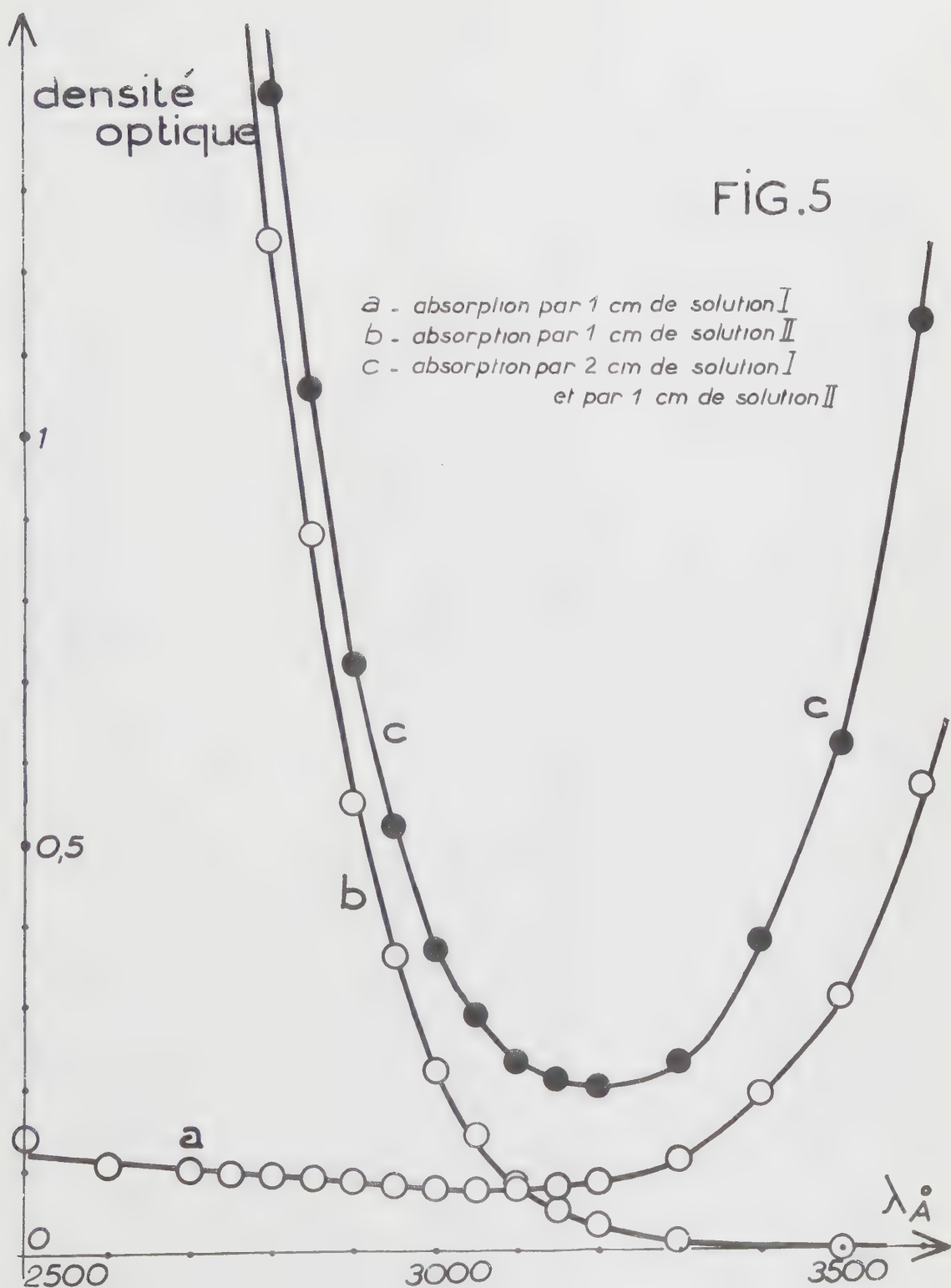


FIGURE 6 : Spectre d'absorption ultra-violet de l'heptaldéhyde
en solution dans le n-décane.

a - heptaldéhyde technique.

b - heptaldéhyde bidistillé sous pression réduite d'Azote R
et bidistillé sous vide.

* *

*

SPECTRES D'ABSORPTION
a - heptaldéhyde technique
b - heptaldéhyde bidistillé

densité
optique

0,5

0,1

320

300

280

260

240

FIG. 6

λ_{μ}

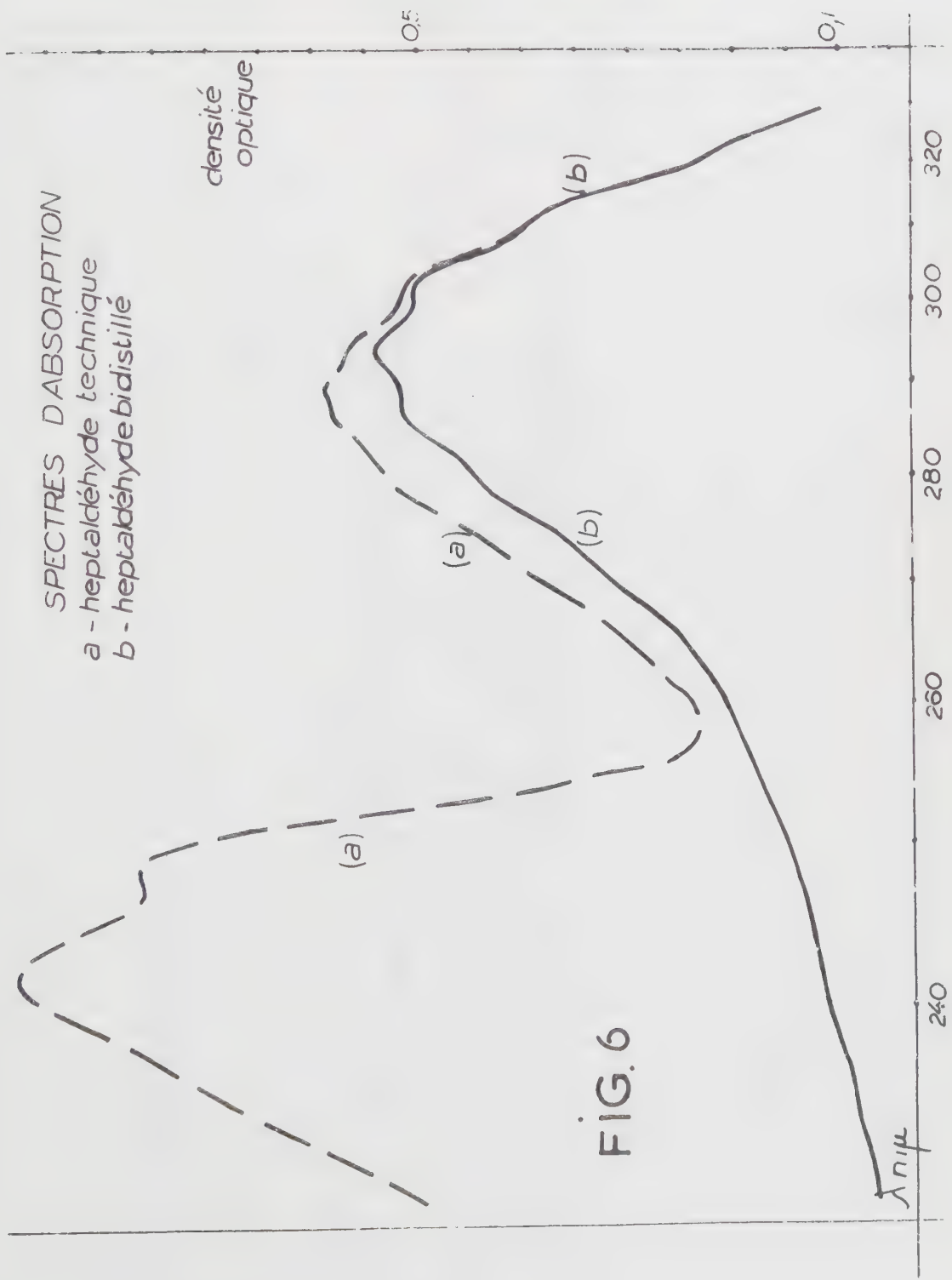


FIGURE 7 :

courbe (a) : Pourcentage d'oxygène peroxydique en fonction
du nombre de molécules d'oxygène consommé,
mesuré à la burette.

courbe (b) : Pourcentage d'oxygène peroxydique en fonction
du nombre de molécules d'oxygène consommé,
calculé à partir des dosages.

* *

*

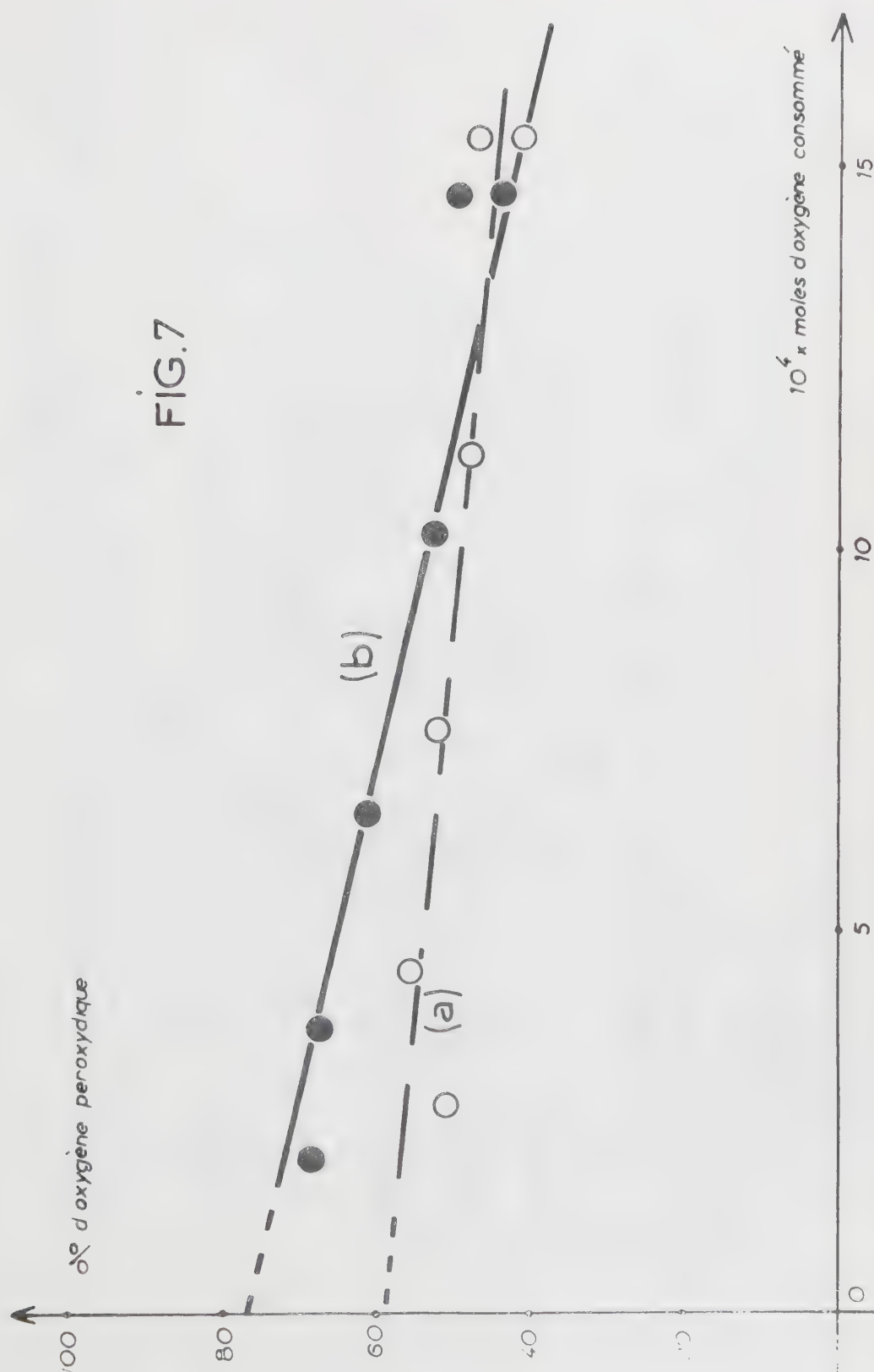


FIG.7

FIGURE 8 : TRIMERISATION DE L'HEPTALDEHYDE.

Spectre 1 : Heptaldéhyde "EASTMAN-KODAK" B.P. 40 - 42 °C/10 mm Hg.

Spectre 2 : même substance après 1 distillation sous pression réduite d'Azote R.

Spectre 3 : même substance après 2 distillations sous pression réduite d'Azote R.

Spectre 4 : même substance après 2 distillations sous pression réduite d'Azote R et 1 distillation sous vide.

Spectre 5 : même substance que pour l'enregistrement du spectre 4, mais cette substance est restée, pendant 25 minutes, dans le faisceau infra-rouge.

Spectre 6 : même substance que pour l'enregistrement du spectre 4, mais cette substance a subi une distillation sous vide supplémentaire.

* * *

*

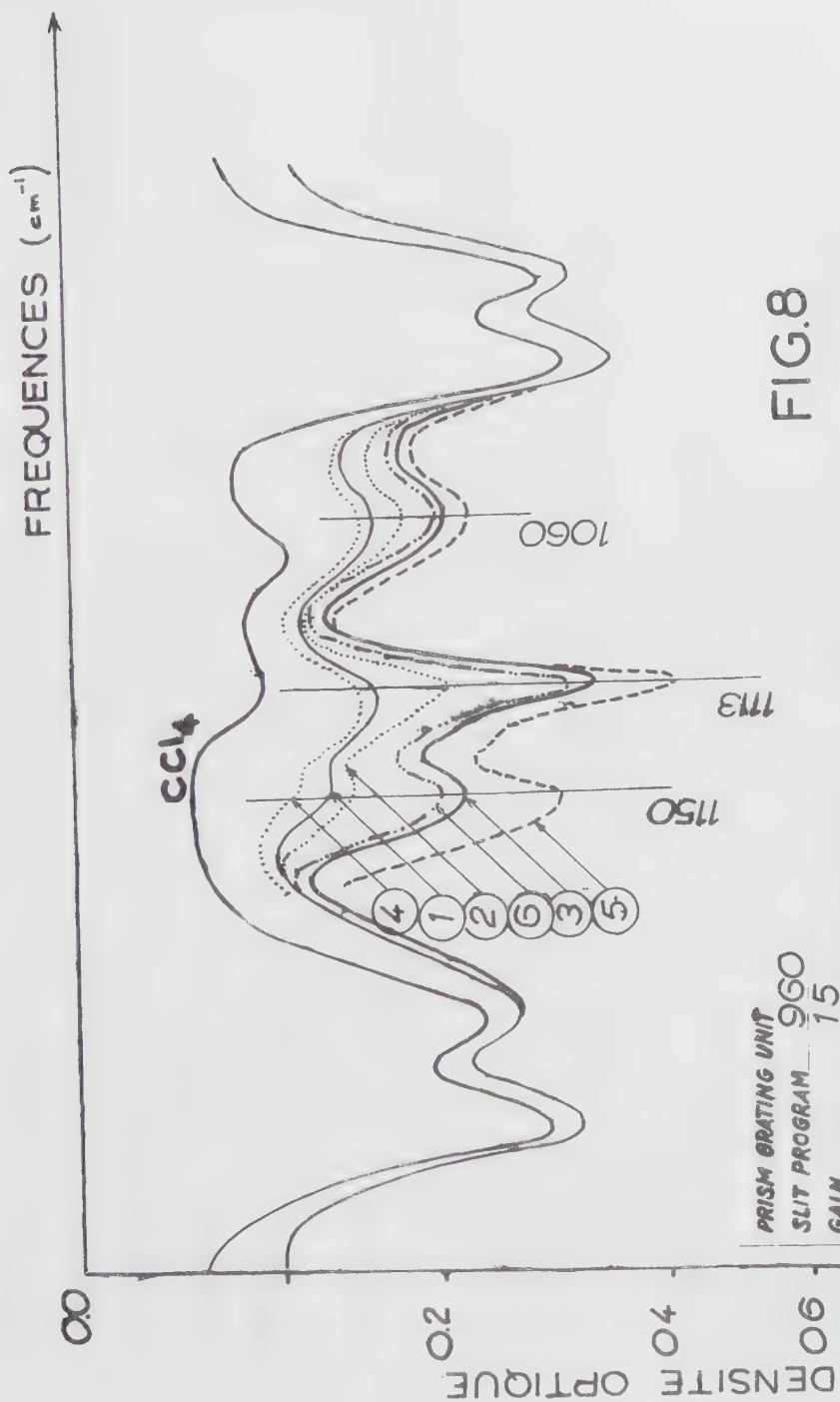


FIG.8

FIGURE 9 . EVOLUTION DES PRODUITS DE PHOTO-OXYDATION DE L'HEPTALDEHYDE AVEC LE TEMPS DE REACTION.

- | | |
|---|--|
| | $\left\{ \begin{array}{l} p_{O_2} = 480 \text{ mm Hg} \\ \text{température de la phase liquide : } 3^{\circ}\text{C} \\ \text{heptaldéhyde pur} \end{array} \right.$ |
| - Conditions de photo-oxydation | |
| | |
| - Spectres de solutions à 8 % en heptaldéhyde photo-oxydé dans du tétrachlorure de carbone. | |
| - Cellule d'épaisseur 1 mm | |
| | |
| - <u>Spectre 1</u> : heptaldéhyde bidistillé sous pression réduite d'Azote R et bidistillé sous vide. | |
| - <u>Spectre 2</u> : heptaldéhyde photo-oxydé pendant 10 mn. | |
| - <u>Spectre 3</u> : heptaldéhyde photo-oxydé pendant 20 mn. | |
| - <u>Spectre 4</u> : heptaldéhyde photo-oxydé pendant 40 mn. | |
| - <u>Spectre 5</u> : heptaldéhyde photo-oxydé pendant 60 mn. | |
| - <u>Spectre 6</u> : heptaldéhyde dans lequel on a ajouté <u>2%</u> d'eau. | |

* * *

*

FREQUENCES (cm⁻¹)

TETRACHLORURE DE CARBONE

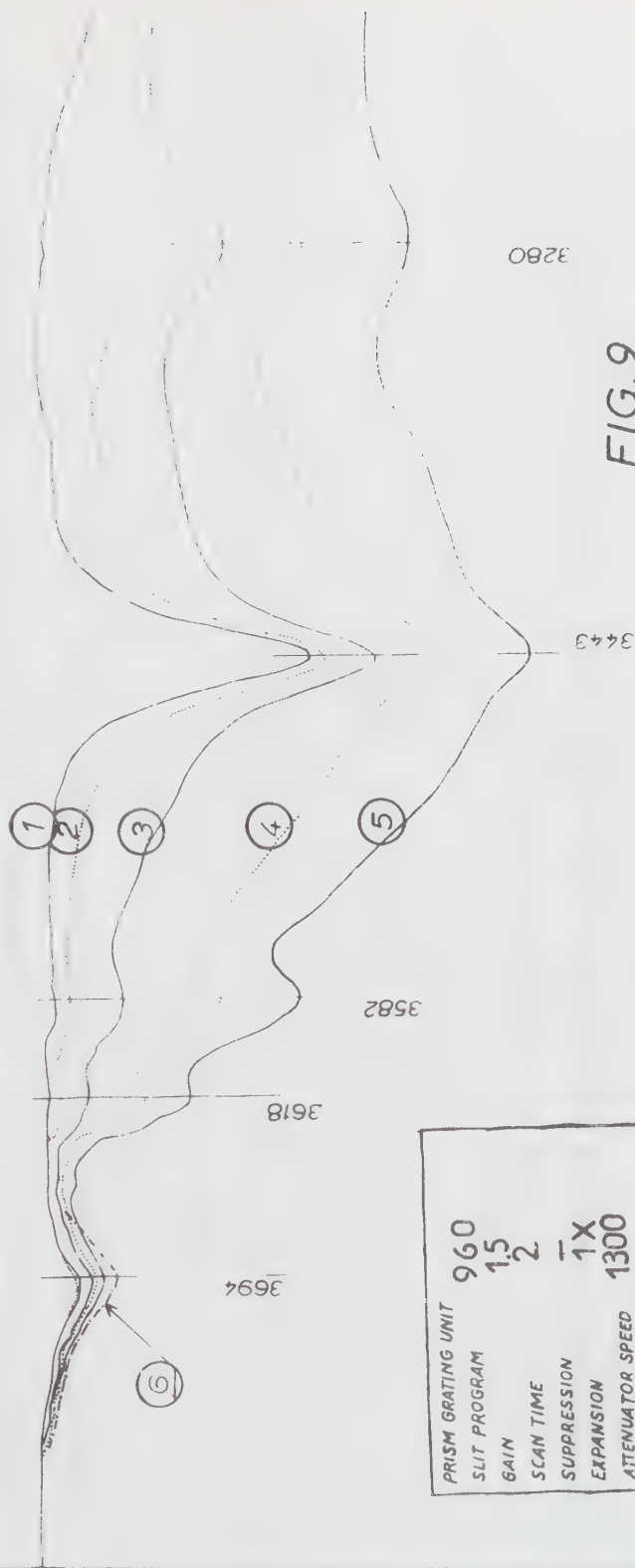


FIG. 9

DENSITE OPTIQUE

3820

FIGURE 10 : EVOLUTION THERMIQUE DE L'HEPTALDEHYDE PHOTO-OXYDE, après une réaction de 20 minutes,
dans les conditions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{O_2} = 480 \text{ mm Hg} \\ \text{température de la phase liquide : } 3 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{heptaldéhyde pur} \end{array} \right.$$

- Spectres de solutions à 8 % en heptaldéhyde photo-oxydé dans CCl_4 .
- Cellule d'épaisseur 1 mm.

Spectre 1 : heptaldéhyde photo-oxydé examiné immédiatement après arrêt de la réaction.

Spectre 2 : durée de l'évolution thermique : 15 mn.

Spectre 3 : durée de l'évolution thermique : 30 mn.

Spectre 4 : durée de l'évolution thermique : 45 mn.

Spectre 5 : durée de l'évolution thermique : 3 h 30 mn.

* * *

*

FREQUENCES (cm⁻¹)

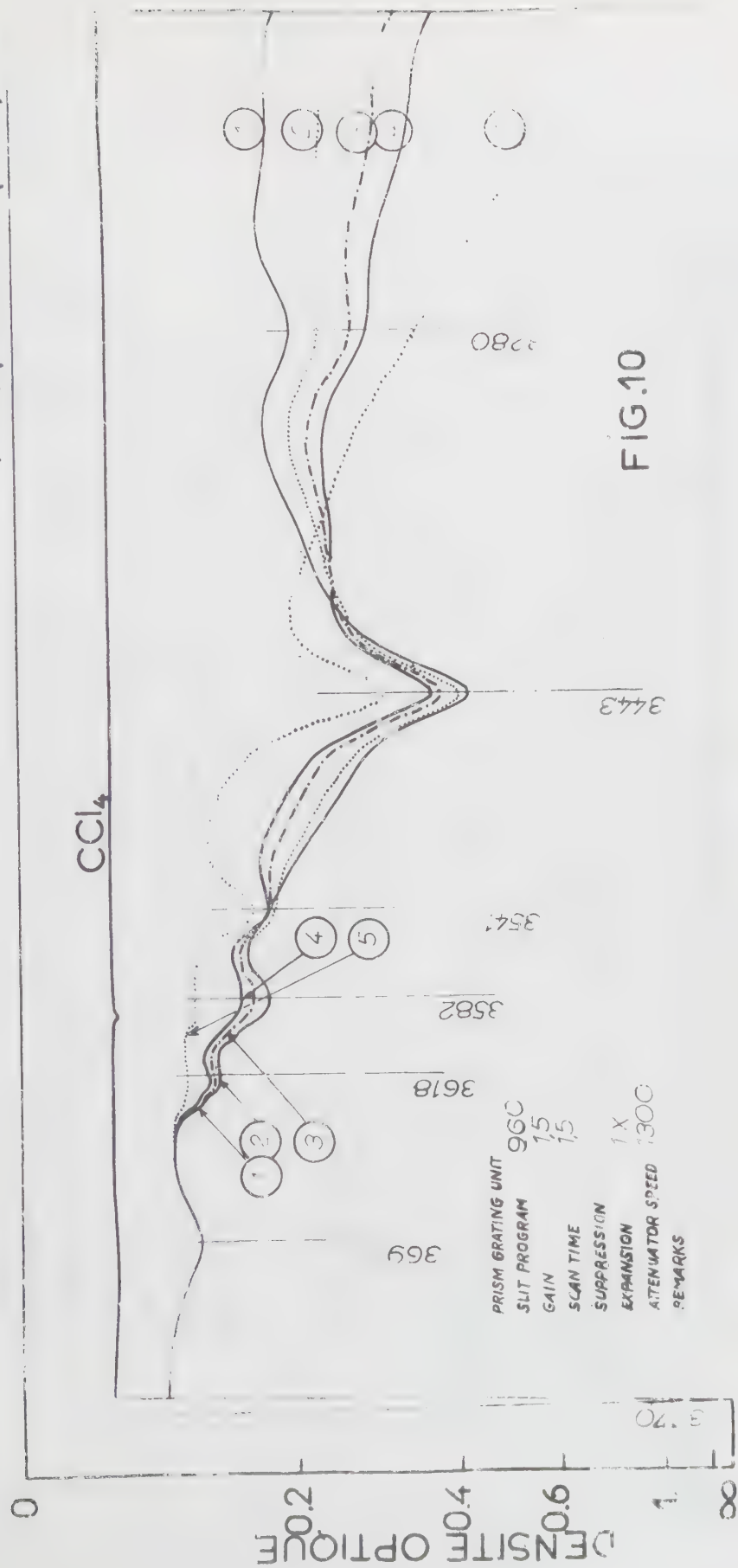


FIG.10

FIGURE 11 : ETUDE "EN COMPENSATION" DE L'EVOLUTION DU MELANGE REACTIONNEL EN COURS DE PHOTO-OXYDATION.

$$\left\{ \begin{array}{l} p_{O_2} \text{ égale à la pression atmosphérique} \\ \text{température de la phase liquide : } 3^\circ \text{C} \\ \text{heptaldéhyde pur} \end{array} \right.$$

- Conditions de photo-oxydation

- Spectres de solutions à 5 % en heptaldéhyde dans CCl_4 .

- Cellules d'épaisseur 0,2 mm.

Faisceau de référence : solution à 5 % d'heptaldéhyde non photo-oxydé.

Faisceau échantillon : solution à 5 % d'heptaldéhyde photo-oxydé.

Spectre 1 : durée d'oxydation photochimique : 20 mn.

Spectre 2 : durée d'oxydation photochimique : 30 mn.

Spectre 3 : durée d'oxydation photochimique, : 42 mn.

Spectre 4 : durée d'oxydation photochimique : 57 mn.

Spectre 5 : durée d'oxydation photochimique : 101 mn.

Spectre 6 : durée d'oxydation photochimique : 127 mn.

Spectre 7 : durée d'oxydation photochimique : 170 mn.

Spectre 8 : solution d'acide heptanoïque dans CCl_4 contenant environ la même quantité d'acide que le mélange réactionnel après 170 mn de photo-oxydation (ce spectre a été enregistré pour mettre en évidence la faible contribution de la bande de ν_{CO} monomère de l'acide à la bande 1762 cm^{-1}).

DENSITE OPTIQUE

-0.2

-0.4

-0.6

-1.0

∞

PRISM GRATING UNIT 960
SLIT PROGRAM 15
GAIN 1.5
SCAN TIME 1.5
SUPPRESSION -
EXPANSION 1.5
ATTENUATOR SPEED 1300
REMARKS

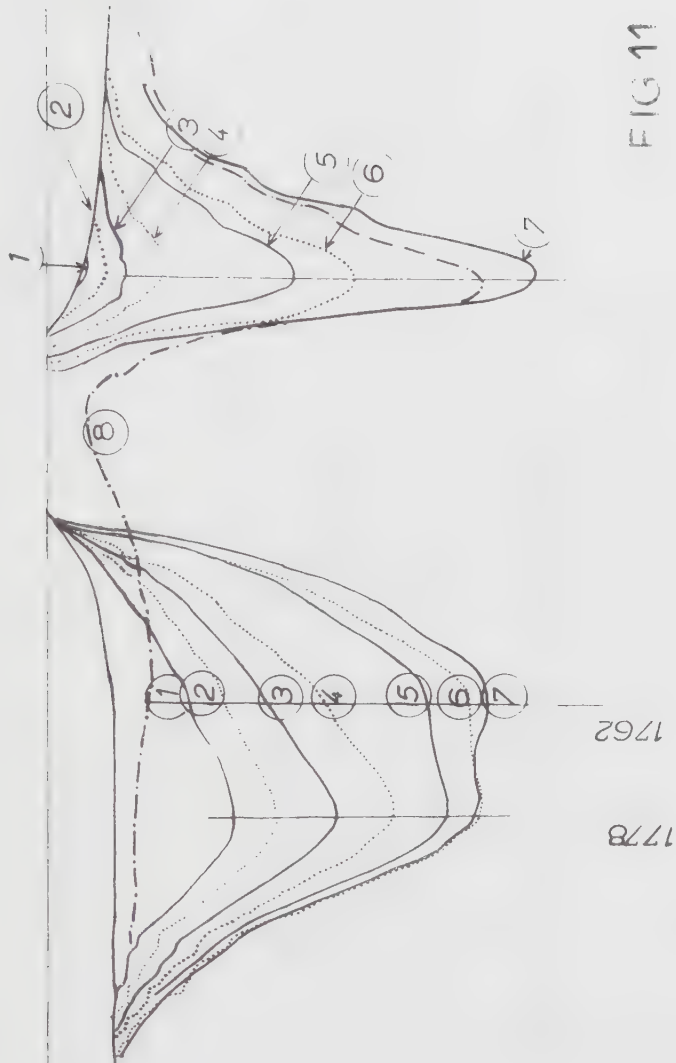


FIG 11

FREQUENCES (cm⁻¹)

FIGURE 12 : ETUDE "EN COMPENSATION" DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE L'HEPTALDEHYDE PHOTO-OXYDE
 APRES UNE PHOTO-OXYDATION DE 170 mn.
 (conditions de photo-oxydation et techniques de la figure 11).

Spectre 1 : heptaldéhyde photo-oxydé examiné immédiatement après arrêt de la réaction.

Spectre 2 : durée de l'évolution thermique : 15 mn.

Spectre 3 : durée de l'évolution thermique : 35 mn.

Spectre 4 : durée de l'évolution thermique : 56 mn.

Spectre 5 : durée de l'évolution thermique : 100 mn.

* * *

*

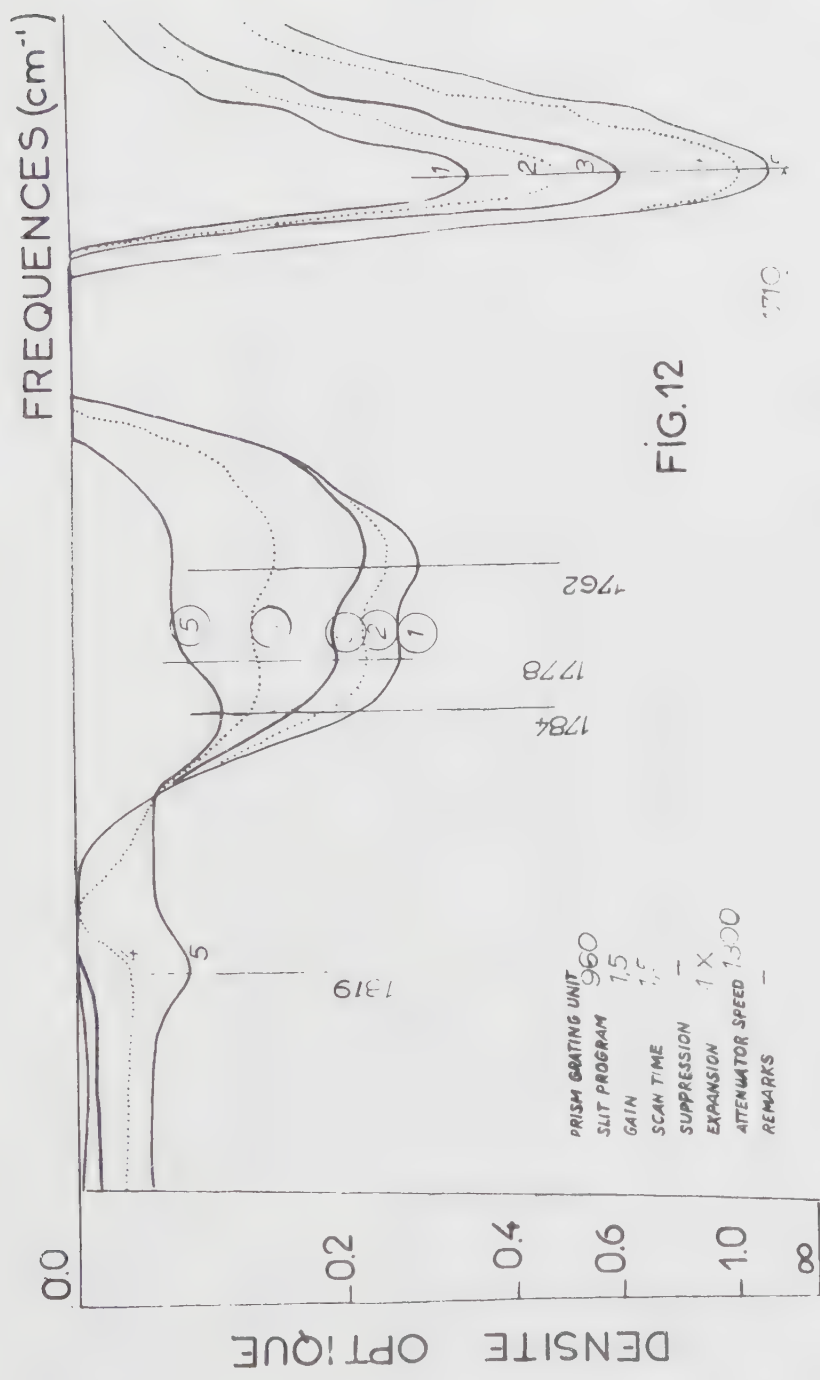


FIG.12

FIGURE 13 :

Spectre 1 : solution à 2 % (en volume) dans du tétrachlorure de carbone
du mélange de composition suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ acide perheptanoïque (en concentration)} \\ 30 \% \text{ acide heptanoïque} \end{array} \right.$$

Spectre 2 : enregistrement "en compensation"

faisceau de référence : solution à 6 % d'heptaldéhyde dans CCl_4

faisceau échantillon : solution à 6 % d'heptaldéhyde et à 2 %
en mélange (acide + peracide heptanoï-
ques) dans CCl_4 .

*) *

*) *

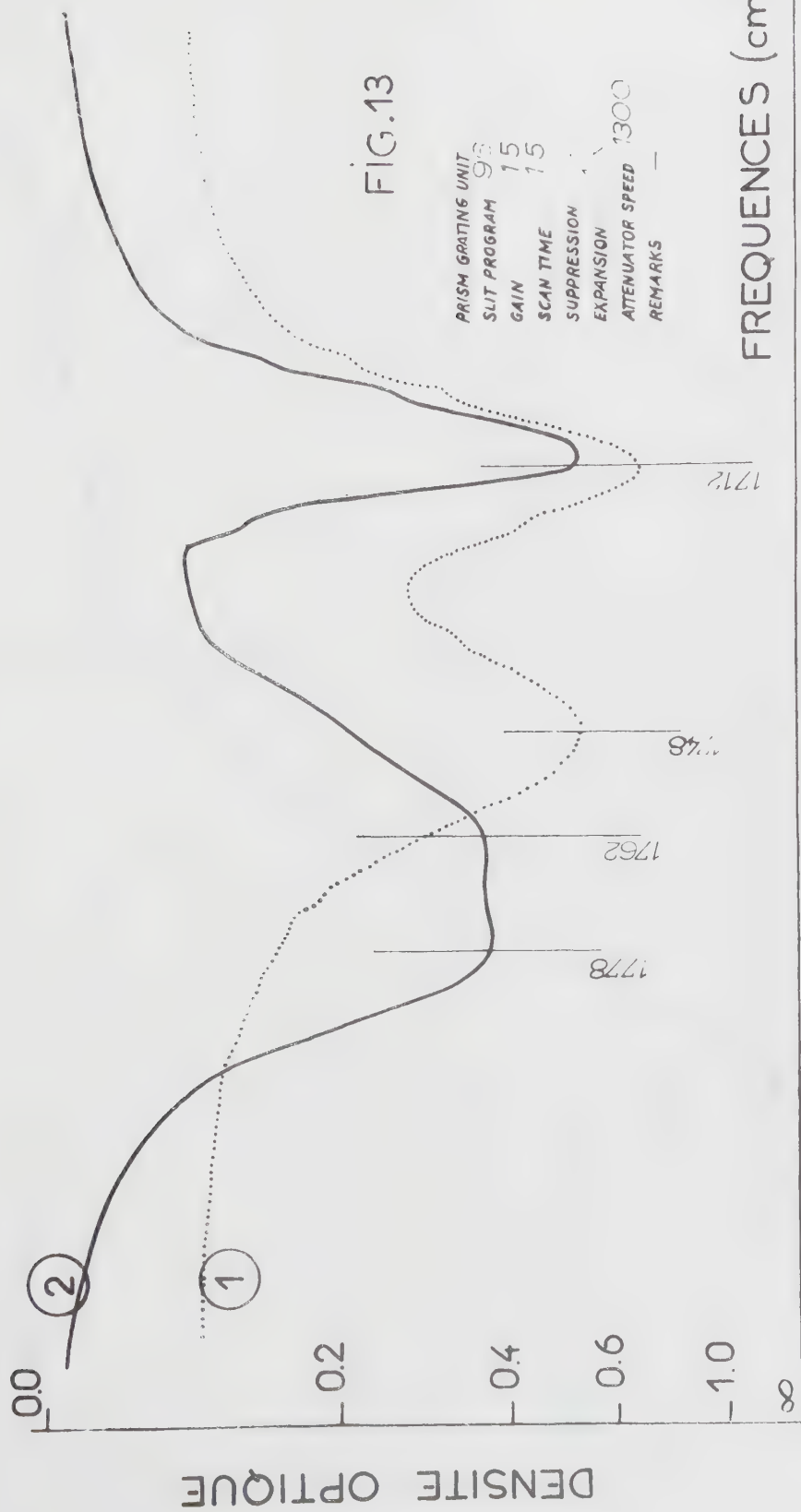


FIG.13

PRISM GRATING UNIT 915
 SLIT PROGRAM 15
 GAIN 15
 SCAN TIME 15
 SUPPRESSION
 EXPANSION
 ATTENUATOR SPEED 1300
 REMARKS

FREQUENCES (cm⁻¹)

FIGURE 14 : Allure de la courbe de consommation de l'oxygène
au cours d'une manipulation de photo-oxydation

*

*

*

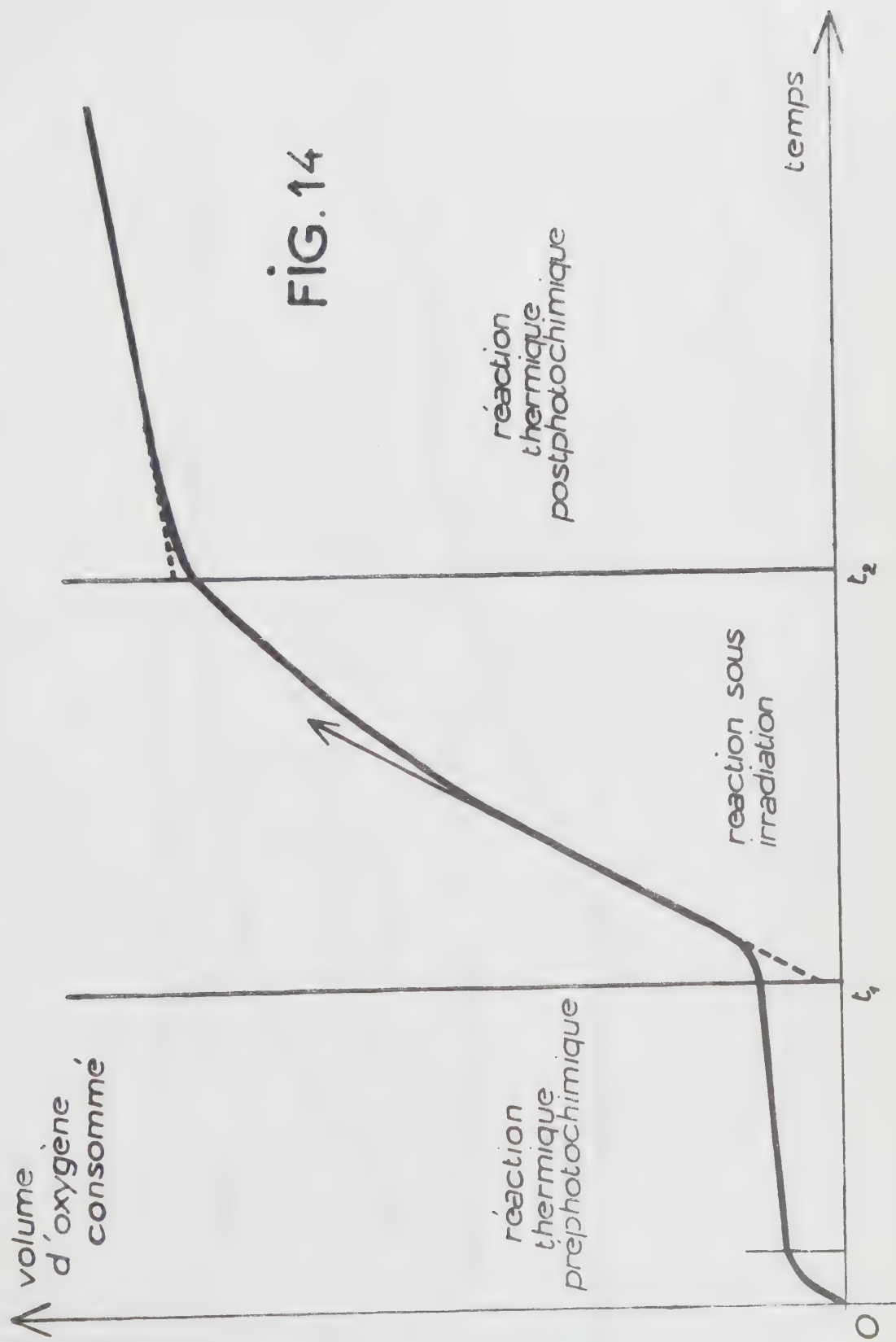


FIG. 14

FIGURE 15 : INFLUENCE DE L'INTENSITE DE L'AGITATION SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Conditions de photo-oxydation :

Courbe 1 : - P_{O_2} = 470 mm Hg.

- solution d'heptaldéhyde dans le n-décane à 40 % en volume.
- température de la phase liquide comprise entre 2 et 3°C.

Courbe 2 : - P_{O_2} = 106 mm Hg.

- heptaldéhyde pur.
- température de la phase liquide comprise entre 2 et 3°C.

* *

*

$\uparrow V_o \quad \text{cm}^3 \text{O}_2 \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{cm}^3)^{-1}$

3

2

1

0

60

100

140

agitation

nombre

de piston
par minute

$P_{\text{O}_2} = 470 \text{ mmHg}$

1

$P_{\text{O}_2} = 106 \text{ mmHg}$

2

FIG.15

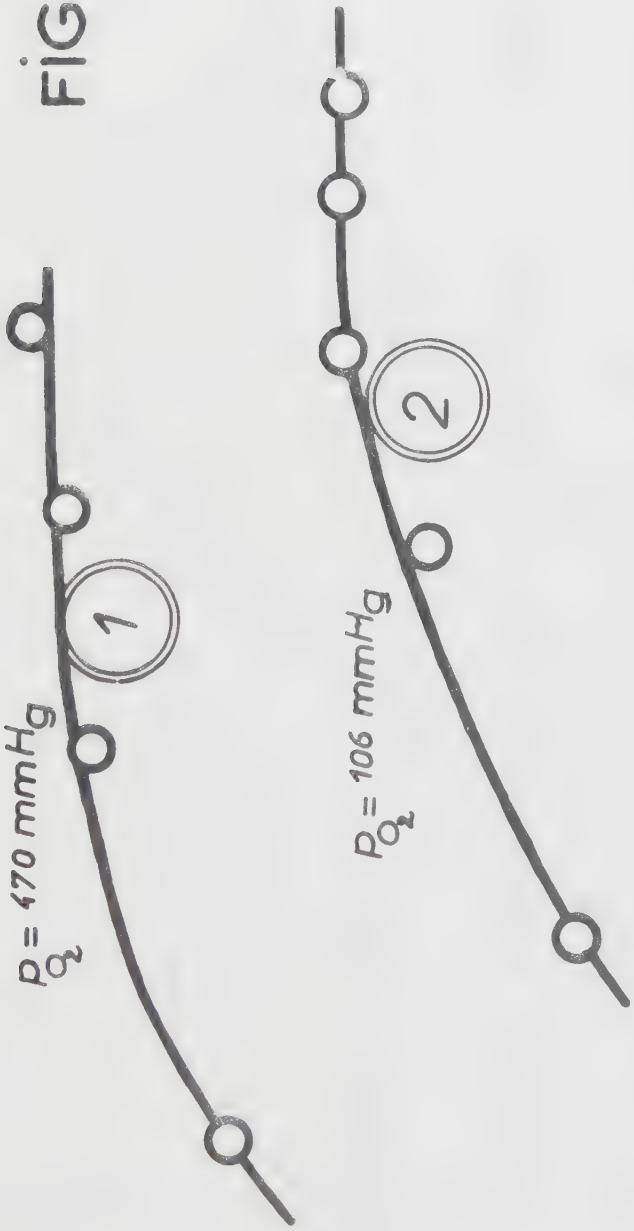


FIGURE 16 : INFLUENCE DE L'INTENSITE LUMINEUSE ABSORBEE SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Conditions de photo-oxydation :

- PO_2 # 460 mm Hg.
- heptaldéhyde pur.
- température de la phase liquide voisine de 3°C .

*

*

*

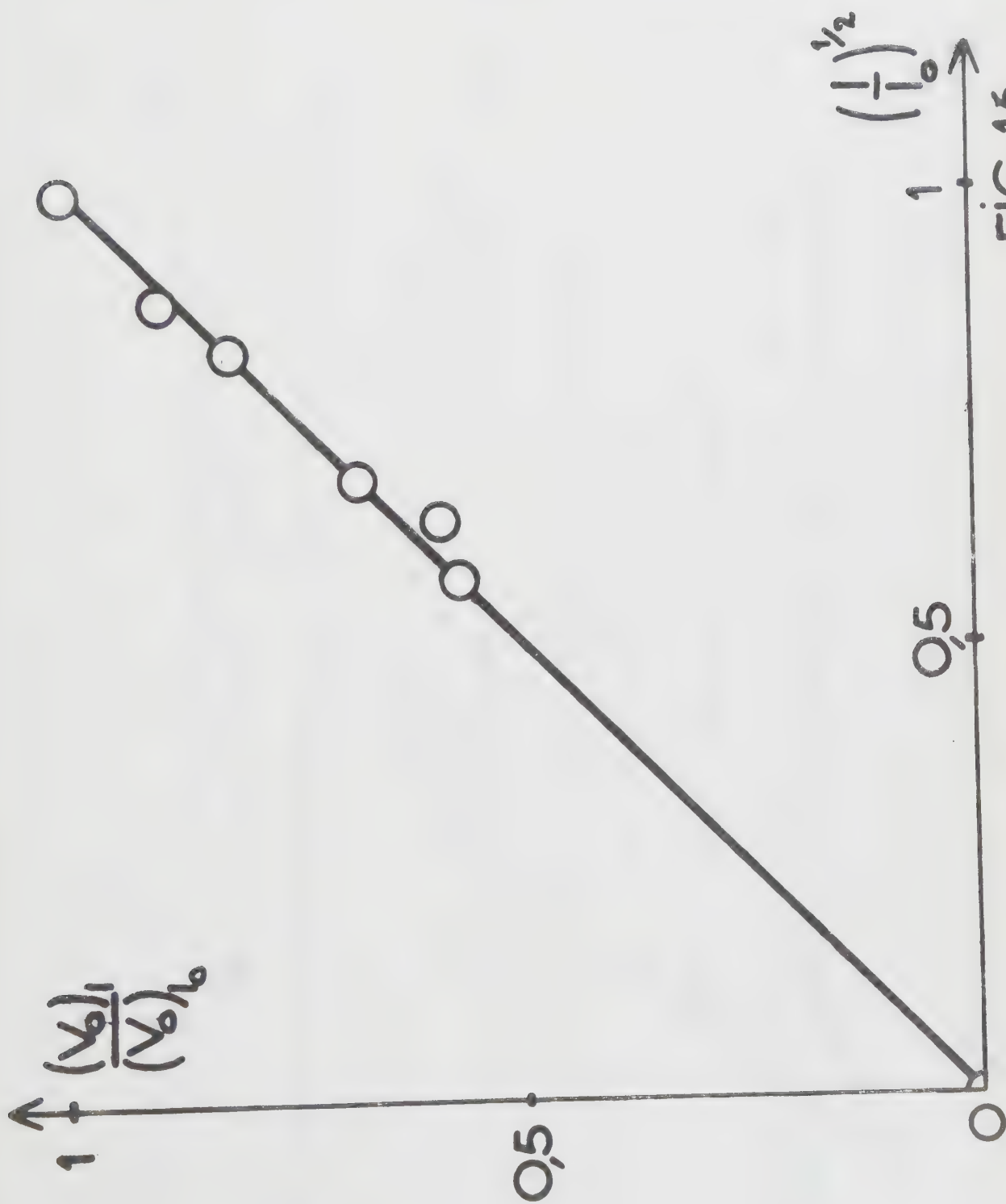


FIG. 16

FIGURE 17 : INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Courbe 1 : OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DE L'ALDEHYDE PUR.

- → Série "PRESSIONS NOTABLES"
 - 239 < p_{O_2} mm Hg < 683
 - température de la phase liquide voisine de 3°C
- → Série "BASSES PRESSIONS"
 - 50 < p_{O_2} mm Hg < 212
 - température de la phase liquide voisine de 3°C

Courbe 2 : OXYDATION PHOTOCHIMIQUE D'UNE SOLUTION A 20 % EN VOLUME D'HEPTALDEHYDE DANS DU DECANE NORMAL.

- → - 52 < p_{O_2} mm Hg < 713
 - température de la phase liquide voisine de 3°C

* *

*

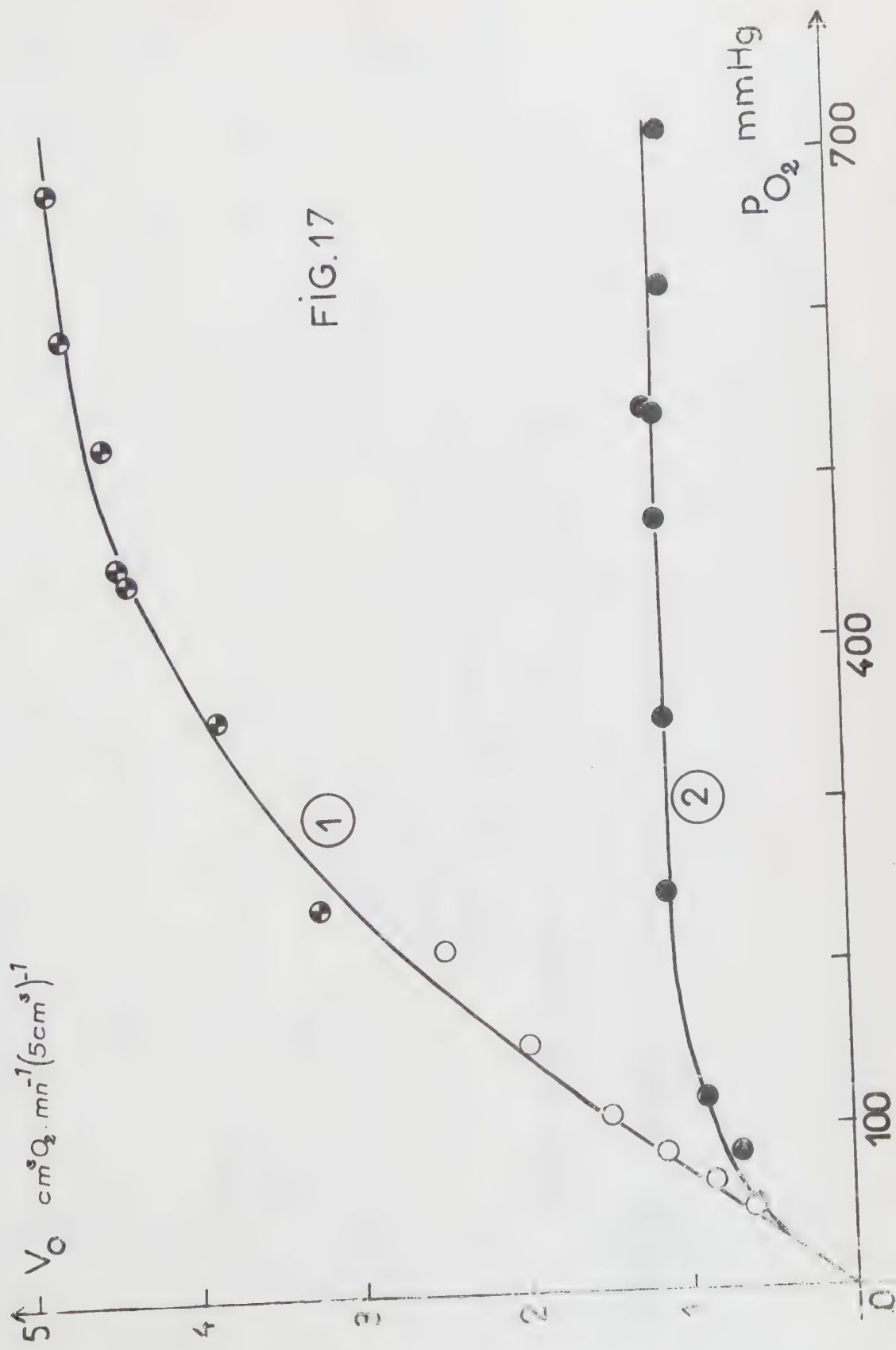


FIG.17

FIGURE 18 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ALDEHYDE SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Conditions de photo-oxydation :

- solvant : décane normal
- intensité lumineuse constante
- température de la phase liquide voisine de 3°C
- $1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 7,45$

Courbe 1 :  $\longrightarrow$ $pO_2 = 475 \text{ mm Hg}$

Courbe 2 :  $\longrightarrow$ $pO_2 = 106 \text{ mm Hg}.$

* *

*

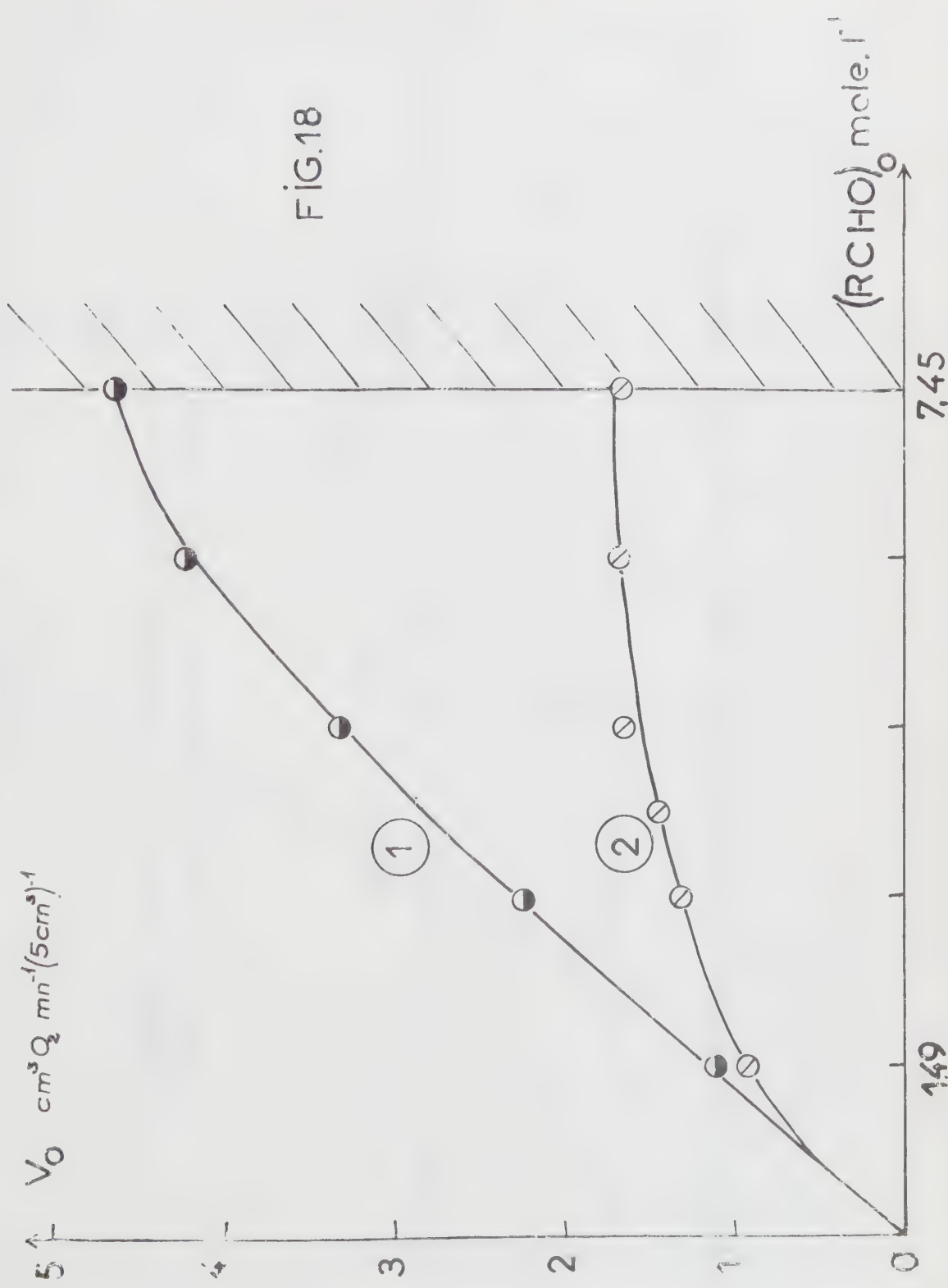


FIG.18

FIGURE 19 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Courbe (a) : conditions expérimentales : - $p_{O_2} = 480 \text{ mm Hg}$
 - $(RCHO)_0 = 2,98 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ (soit 40 % en volume)
 - température de la phase liquide variable entre 2,2 et 17,2°C

Courbe (b) : conditions expérimentales : - $p_{O_2} = 106 \text{ mm Hg}$
 - $(RCHO)_0 = 7,45 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ (heptaldéhyde pur)
 - température de la phase liquide variable entre 2 et 15,5°C

1
13
1

*

*

rectangles non hachurés → premières séries de mesures
 rectangles hachurés → deuxièmes séries de mesures

*

*

*

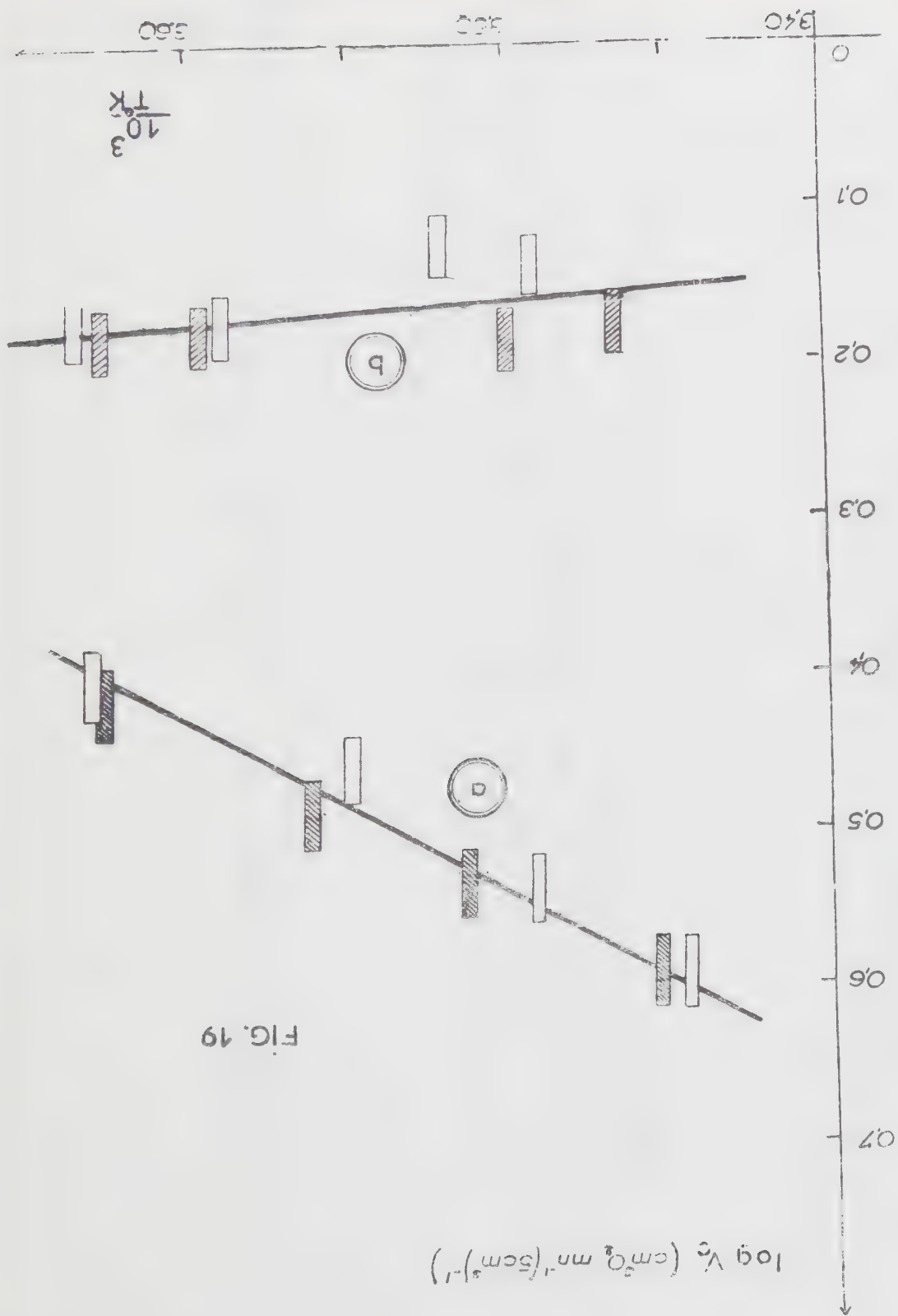


FIGURE 20 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES VITESSES THERMIQUES PRE-PHOTOCHIMIQUES
ET POST-PHOTOCHIMIQUES D'OXYDATION DE L'HEPTALDEHYDE.

Conditions expérimentales :

- $P_{O_2} = 106 \text{ mm Hg}$
- $(RCHO)_0 = 7,45 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ (heptaldéhyde pur)
- température de la phase liquide variable entre 2 et 15,5°C.

*

*

*

FIG. 20

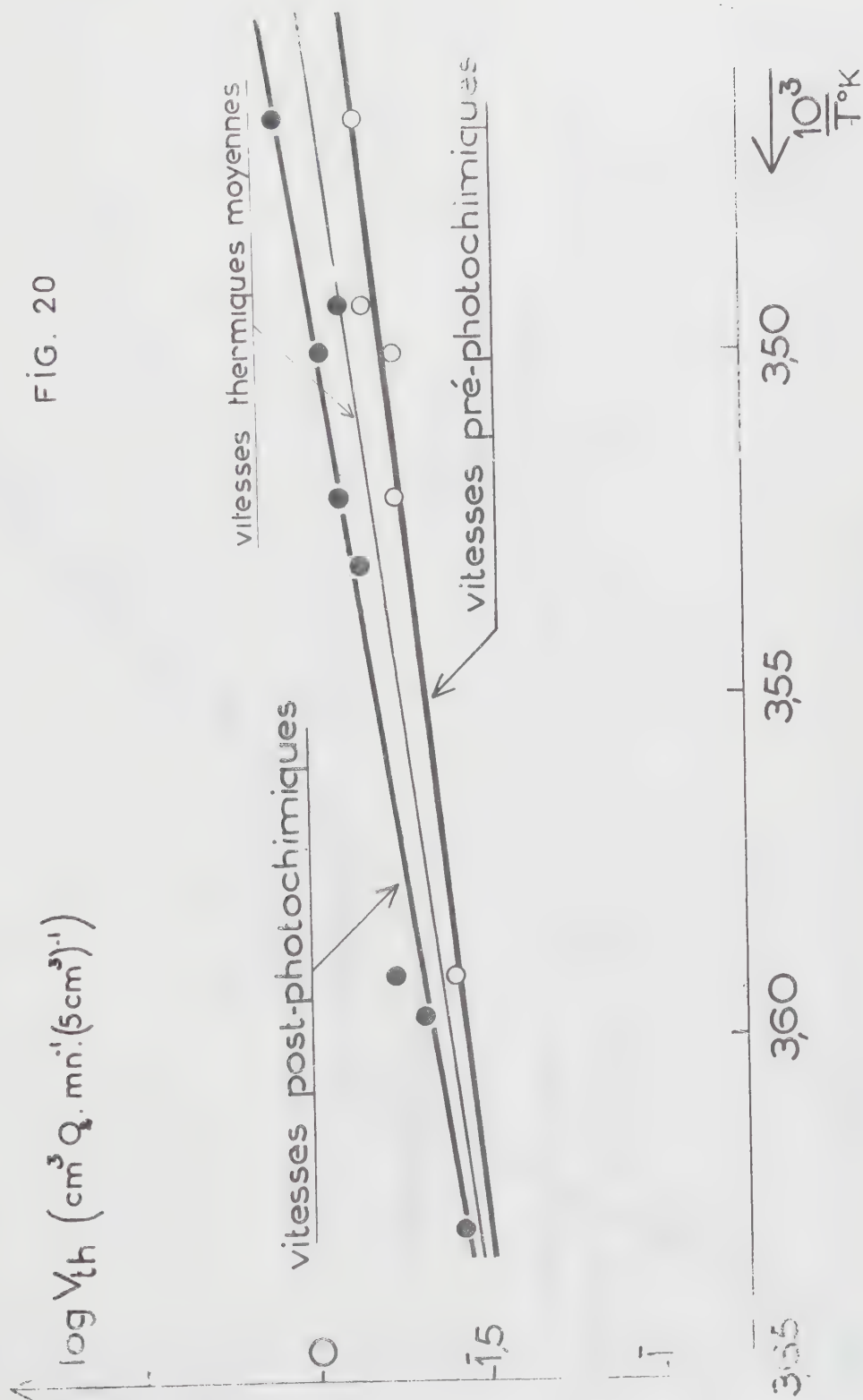


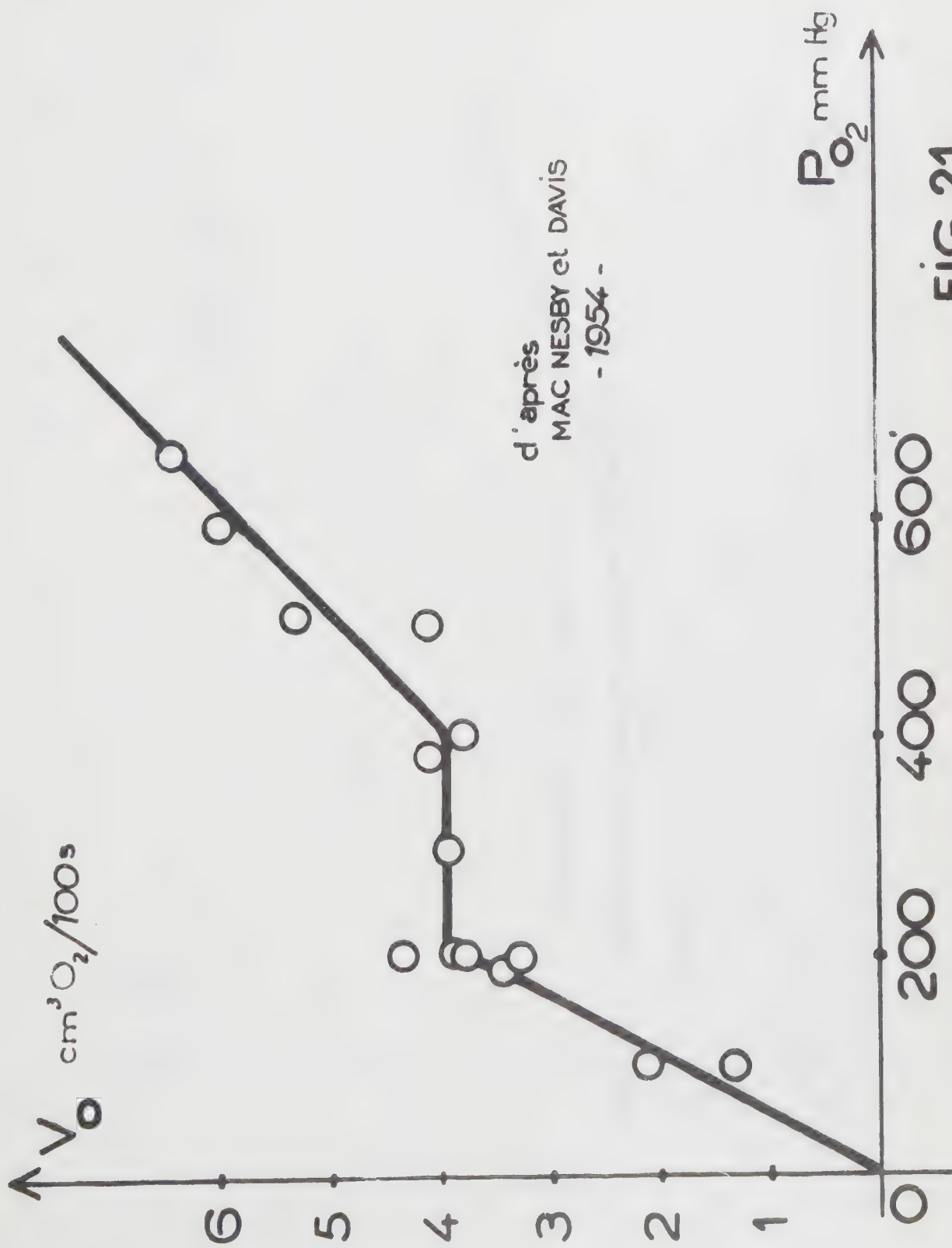
FIGURE 21 : RESULTATS DE Mac NESBY et DAVIS (J. Am. Chem. Soc., 76, 2148 (1954)
INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA VITESSE INITIALE DE PHOTO-OXYDATION.

Conditions expérimentales :

- $(RCHO)_0 = 7,45 \text{ mole} \cdot l^{-1}$ (heptaldéhyde pur)
- température de la phase liquide égale à $28,5^\circ C$
- intensité lumineuse constante
- $99 < pO_2 \text{ mm Hg} < 512$.

* *

*



d'après
MAC NESBY et DAVIS
- 1954 -

FIG. 21

FIGURE 22 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES VARIATIONS THEORIQUES DE V_o^{-1}
 EN FONCTION DE $p_{O_2}^{-1}$ DANS LE CAS :

$$\sigma < 1$$

* * *

FIG. 22

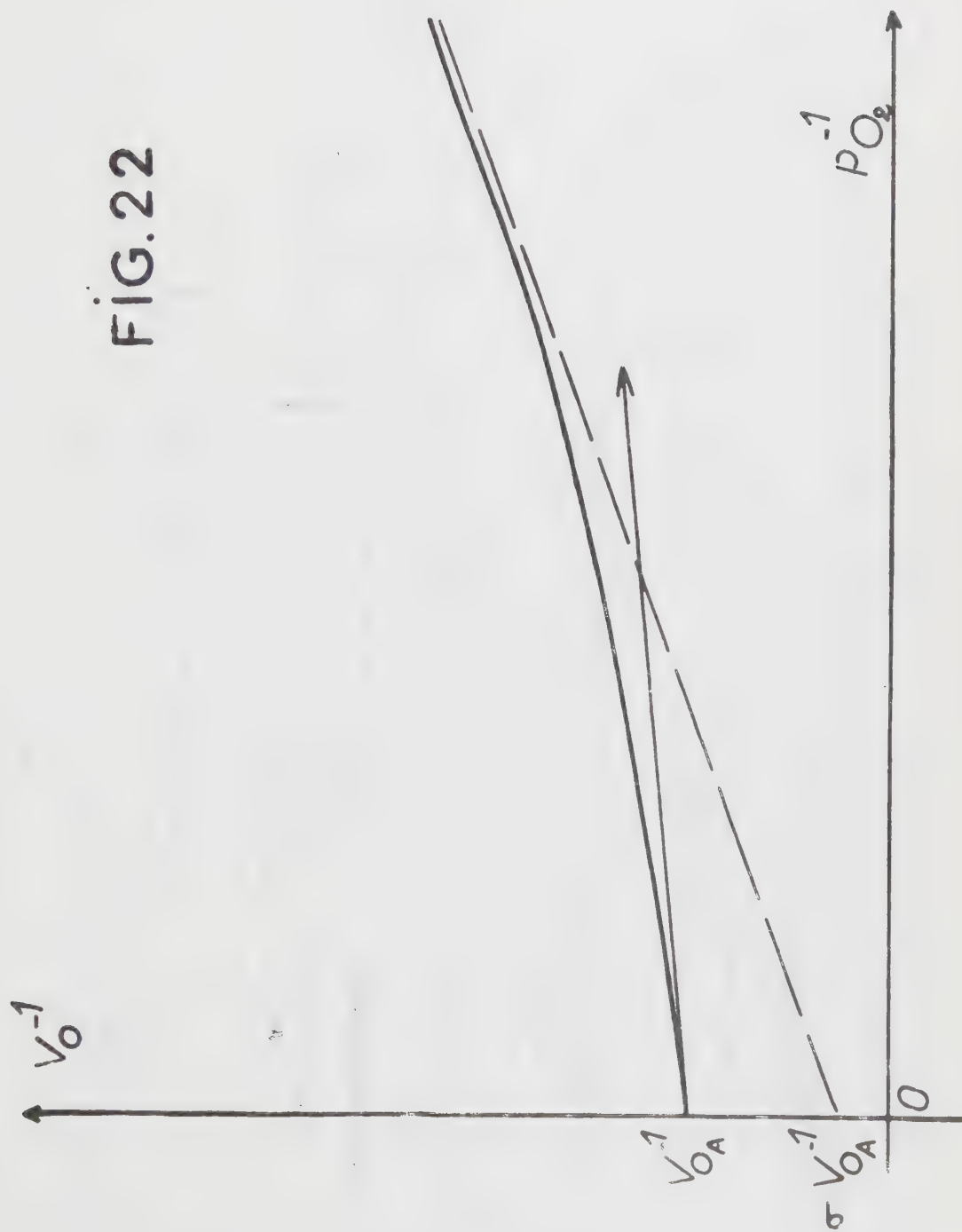


FIGURE 23 · VARIATIONS DE V_0^{-1} EN FONCTION DE p_{O_2} A 3°C

1 Oxydation de l'heptaldéhyde pur.

● → Série "PRESSIONS NOTABLES" : 239 < p_{O_2} mm Hg < 682
 ○ → Série "BASSES PRESSIONS" : 50 < p_{O_2} mm Hg < 212

2 Oxydation d'une solution d'heptaldéhyde dans du décane normal à 20 % en volume.

● → 52 < p_{O_2} mm Hg < 713

* * *

Les courbes théoriques 1 et 2 ont été tracées à partir des valeurs

$$\begin{aligned} \cdot \quad (X X)^{-1} (\phi I)^{-1/2} &= 65 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot (\text{mm Hg}) \quad \left[\text{pente des asymptotes} \right] \\ \cdot \quad \frac{1}{Y} (\phi I)^{-1/2} &= 1,3 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \\ \cdot \quad \sigma &= 0,2 \end{aligned}$$

$$V_0^{-1} = \begin{cases} 0,175 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) & \left[\text{courbe 1} \right] \\ 0,875 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) & \left[\text{courbe 2} \right] \end{cases}$$

* * *

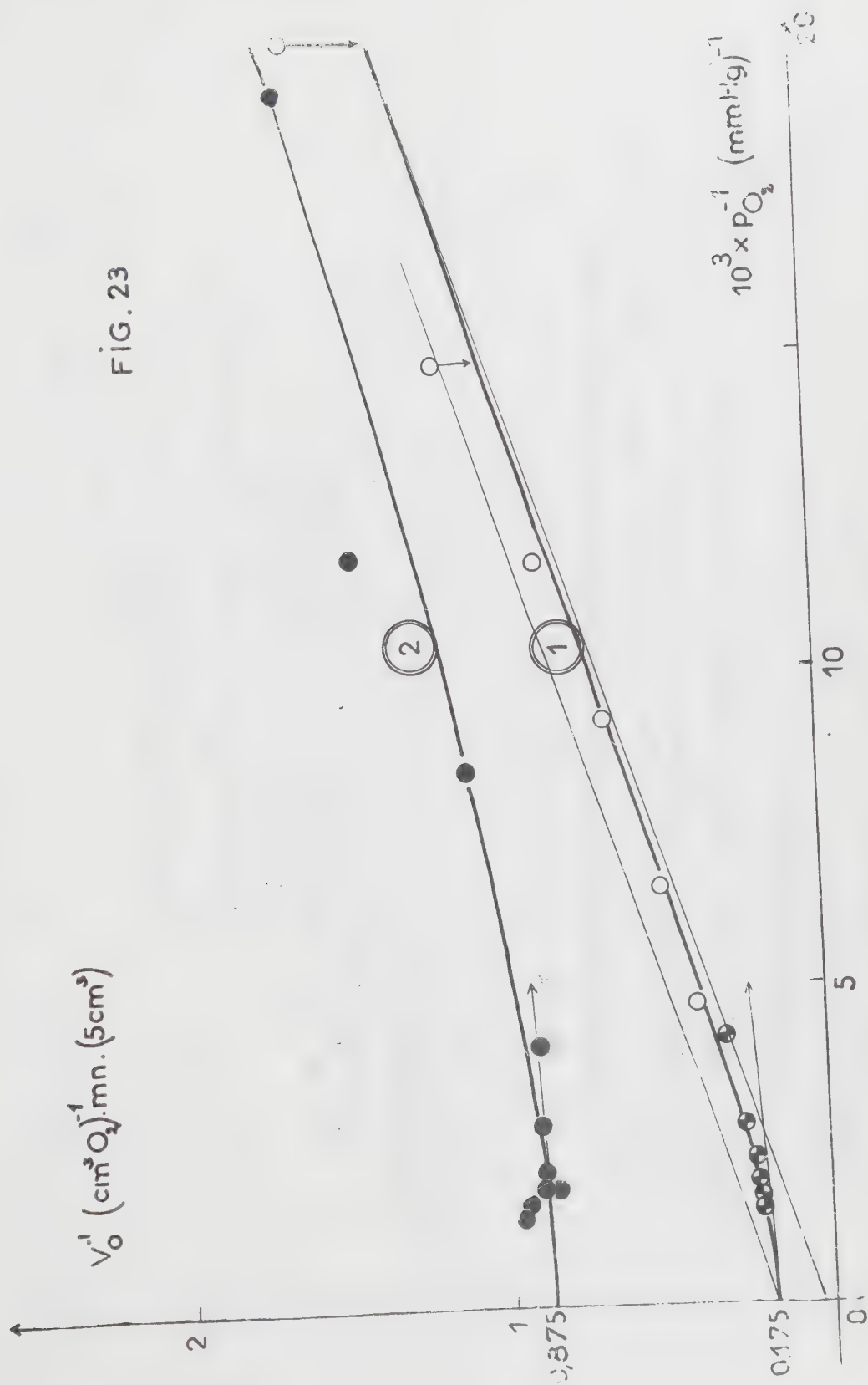


FIGURE 24 : VARIATIONS DE V_o EN FONCTION DE p_{O_2} A $3^\circ C$

1 Oxydation de l'heptaldéhyde pur.

- → Série "PRESSIONS NOTABLES" : $239 < p_{O_2}$ mm Hg < 683
 ○ → Série "BASSES PRESSIONS" : $50 < p_{O_2}$ mm Hg < 212

2 Oxydation d'une solution d'heptaldéhyde dans du décane normal à 20 % en volume.

- → $52 < p_{O_2}$ mm Hg < 713

* *

Les courbes théoriques 1 et 2 ont été tracées à partir des valeurs

$$\begin{aligned} \cdot (X X)^{-1} (\phi I)^{-1/2} &= 65 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) (\text{mm Hg}) \\ \cdot Y^{-1} (\phi I)^{-1/2} &= 1,5 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot l^{-1} \\ \sigma &= 0,1 (\text{en trait plein}) \text{ ou } 0,2 (\text{en pointillé}) \end{aligned}$$

$$V_{oA} = \begin{cases} 5,75 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1} & \left[\text{courbe 1} \right] \\ 1,15 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1} & \left[\text{courbe 2} \right] \end{cases}$$

* *

*

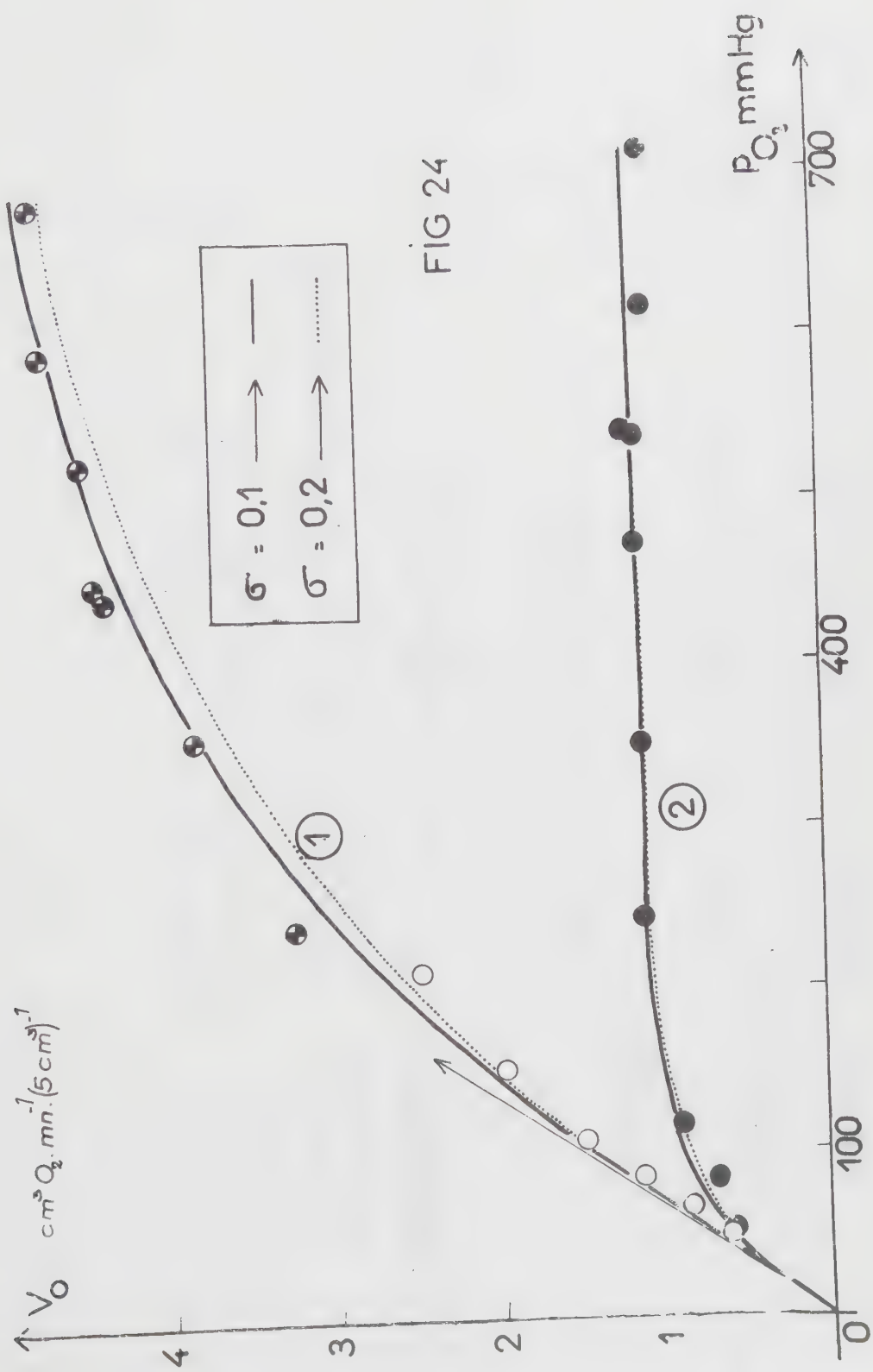


FIG 24

FIGURE 25 : VARIATIONS DE V_0^{-1} EN FONCTION DE $(RCHO)_0^{-1}$ A 3°C

$$1 \quad \underline{PO_2 = 475 \text{ mm Hg.}}$$

$$\ominus \longrightarrow 1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 7,45$$

$$2 \quad \underline{PO_2 = 106 \text{ mm Hg.}}$$

$$\ominus \longrightarrow 1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 7,45$$

* *

Les courbes théoriques 1 et 2 ont été tracées à partir des valeurs

$$\begin{aligned} \cdot (X X)^{-1} (\varphi I)^{-1/2} &= 57 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) (\text{mm Hg}) \\ \cdot Y^{-1} (\varphi I)^{-1/2} &= 1,14 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot l^{-1} \quad [\text{pente des asymptotes}] \\ \sigma &= 0,2 \\ V_{OB}^{-1} &= \begin{cases} 0,12 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) & [\text{courbe 1}] \\ 0,537 (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) & [\text{courbe 2}] \end{cases} \end{aligned}$$

* *

*

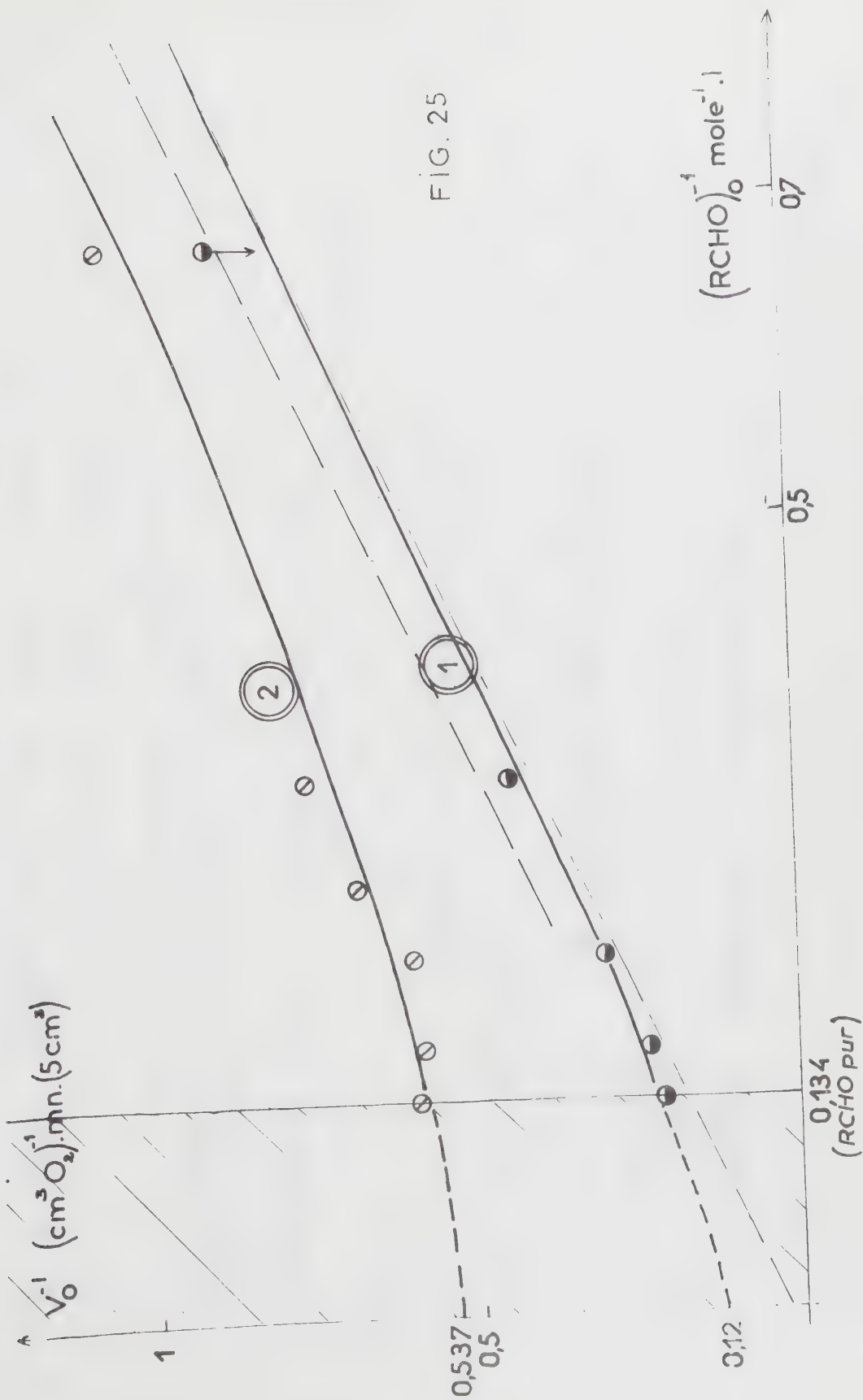


FIGURE 26 : VARIATIONS DE V_0^{-1} EN FONCTION DE $(RCHO)_0$ A $3^\circ C$

1	$pO_2 = 475 \text{ mm Hg.}$	$\bullet \longrightarrow$	$1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 7,45$
2	$pO_2 = 106 \text{ mm Hg.}$	$\circ \longrightarrow$	$1,49 < (RCHO)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 7,45$

* *

Les courbes théoriques 1 et 2 ont été tracées à partir des valeurs

$$\begin{aligned}
 & \cdot (X \ X)^{-1} (\varphi \ I)^{-1/2} = 57 \ (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot (\text{mm Hg}) \\
 & \cdot Y^{-1} (\varphi \ I)^{-1/2} = 1,14 \ (\text{cm}^3 O_2)^{-1} \cdot \text{mn} \cdot (5 \text{ cm}^3) \cdot \text{mole} \cdot l^{-1} \\
 & \sigma = 0,1 \text{ (en trait plein) ou } 0,2 \text{ (en pointillé)} \\
 & V_{OB} = \left\{ \begin{array}{l} 8,33 \ (\text{cm}^3 O_2) \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1} \quad [\text{courbe } 1] \\ 1,86 \ (\text{cm}^3 O_2) \cdot \text{mn}^{-1} \cdot (5 \text{ cm}^3)^{-1} \quad [\text{courbe } 2] \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

* *

*

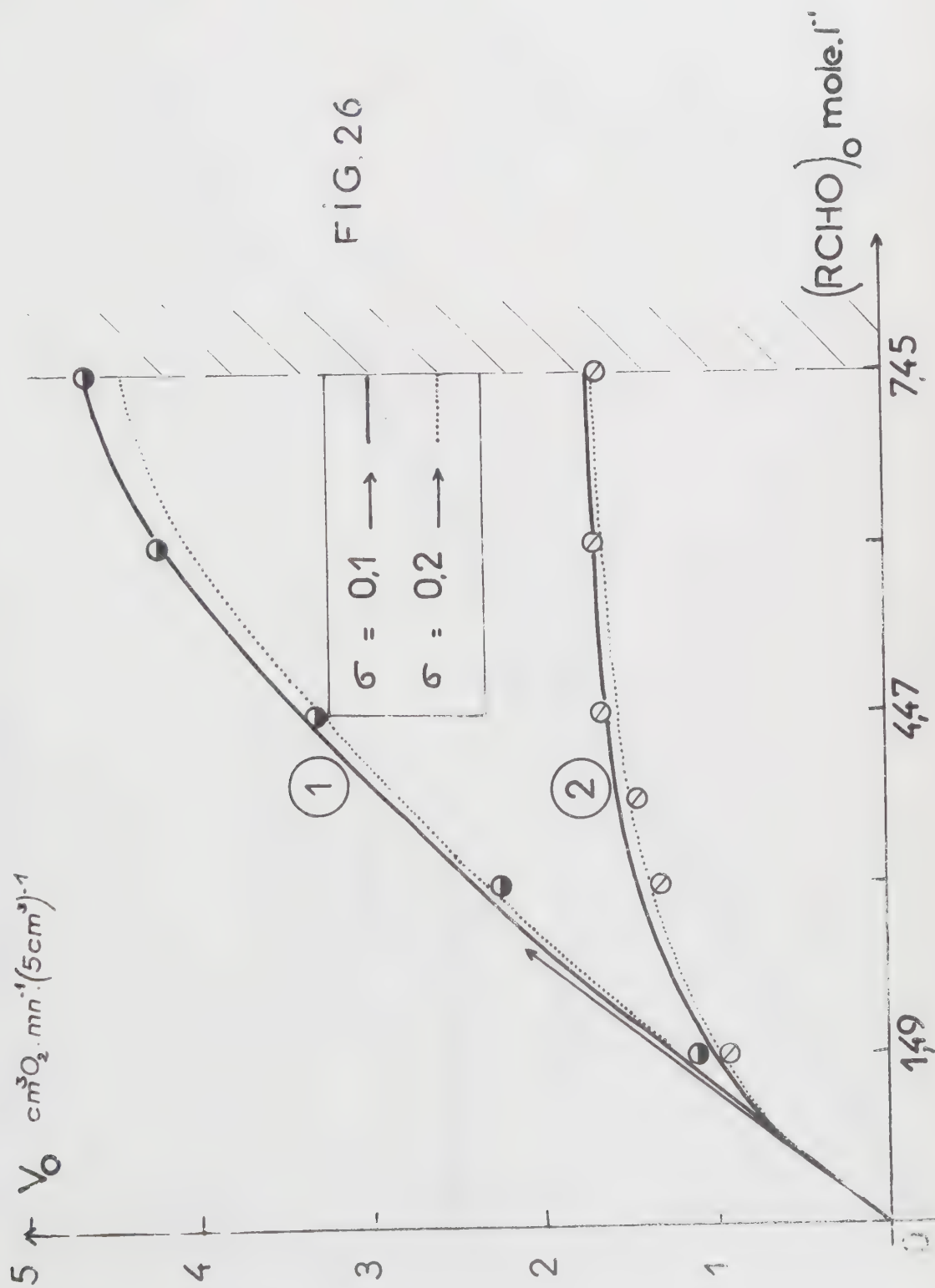


FIGURE 27 : VARIATIONS DE V_{r_o} EN FONCTION DE $\frac{I}{I_o}$

Conditions de photo-oxydation :

- $pO_2 = 480$ mm Hg.
- $(RCHO)_o = 7,45$ mole $\cdot l^{-1}$.
- température de la phase liquide = $2^\circ C$.
- $(QH_2)_o = 8 \cdot 10^{-4}$ mole $\cdot l^{-1}$.

* * *

*

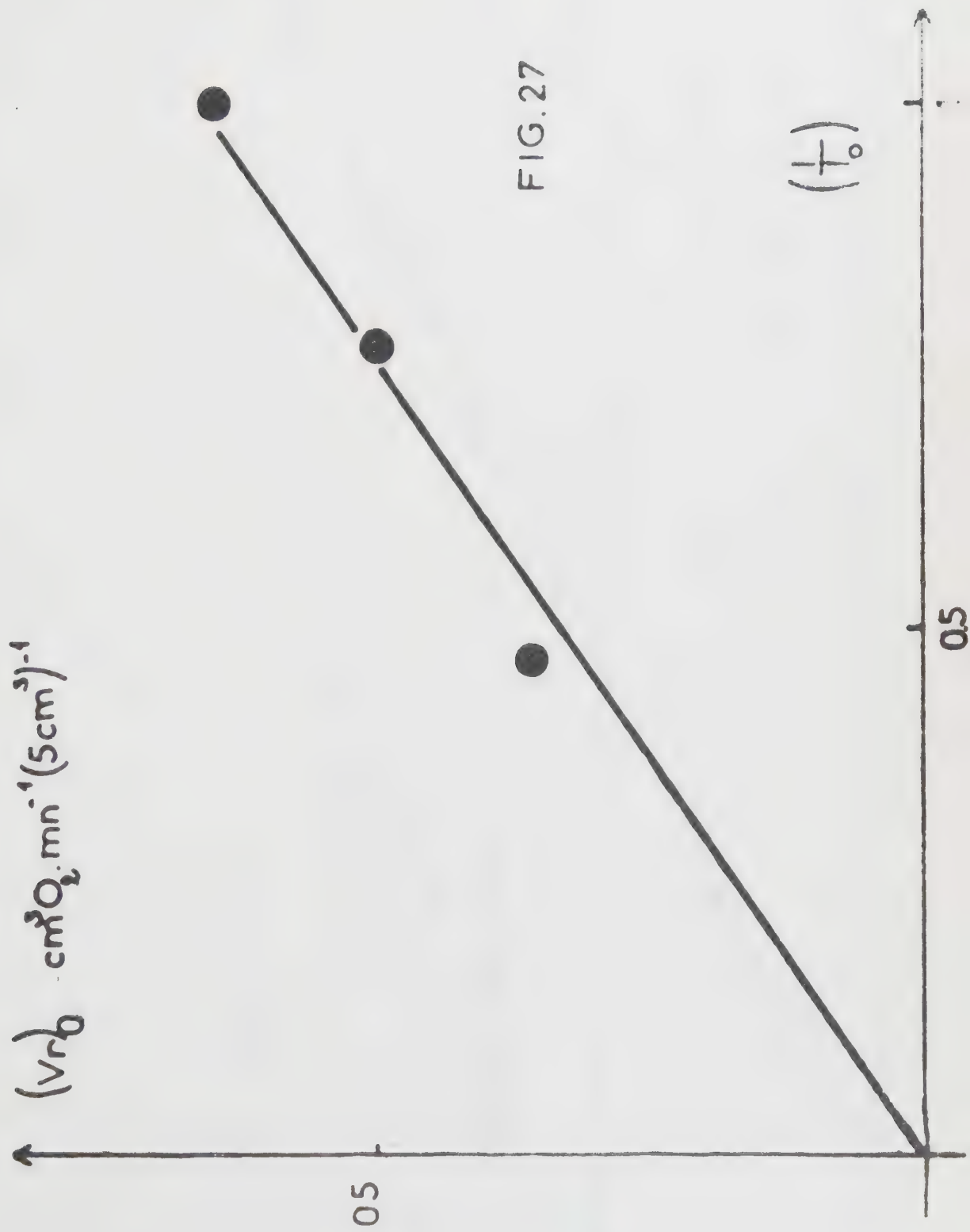


FIG. 27

FIGURE 28 : VARIATIONS DE $(V_r)_0^{-1}$ EN FONCTION DE $(QH_2)_0$, CONCENTRATION INITIALE D'HYDROQUINONE

Conditions de photo-oxydation :

- $pO_2 = 480$ mm Hg.
- $(RCHO)_0 = 7,45$ mole $\cdot l^{-1}$.
- température de la phase liquide = $2^\circ C$.
- $4 \times 10^{-4} < (QH_2)_0$ mole $\cdot l^{-1} < 16 \times 10^{-4}$.

*

*

*

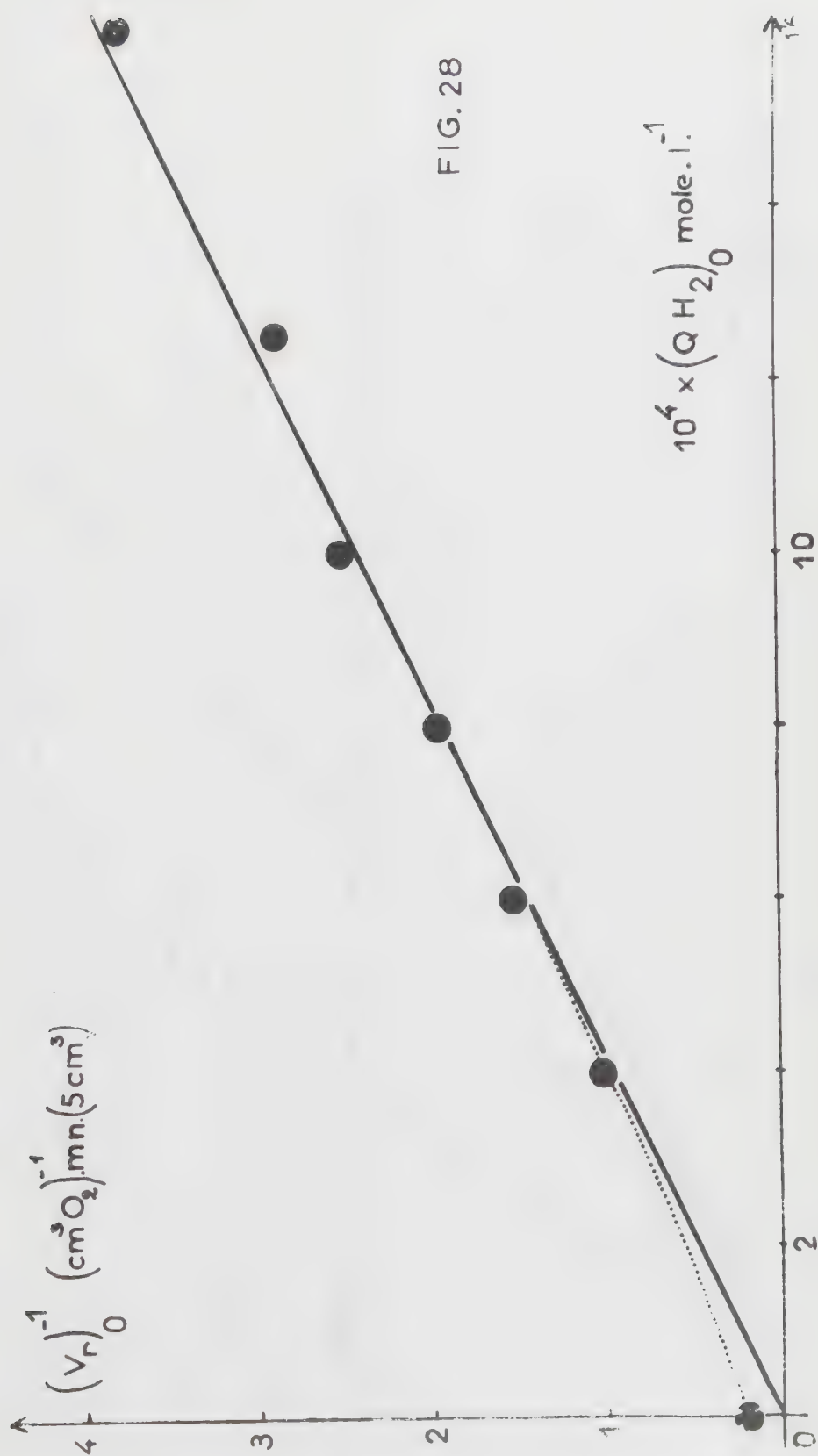


FIG. 28

FIGURE 29 : CONSOMMATION D'OXYGENE EN FONCTION DU TEMPS, DANS UNE PHOTO-OXYDATION INHIBEE PAR L'HYDROQUINONE.

Conditions de photo-oxydation :

- P_{O_2} = 480 mm Hg.
- $(RCHO) = 7,45 \text{ mole} \cdot l^{-1}$.
- température de la phase liquide = $2^\circ C$.
- $4 \times 10^{-4} < (QH_2)_0 \text{ mole} \cdot l^{-1} < 16 \times 10^{-4}$.

* *

*

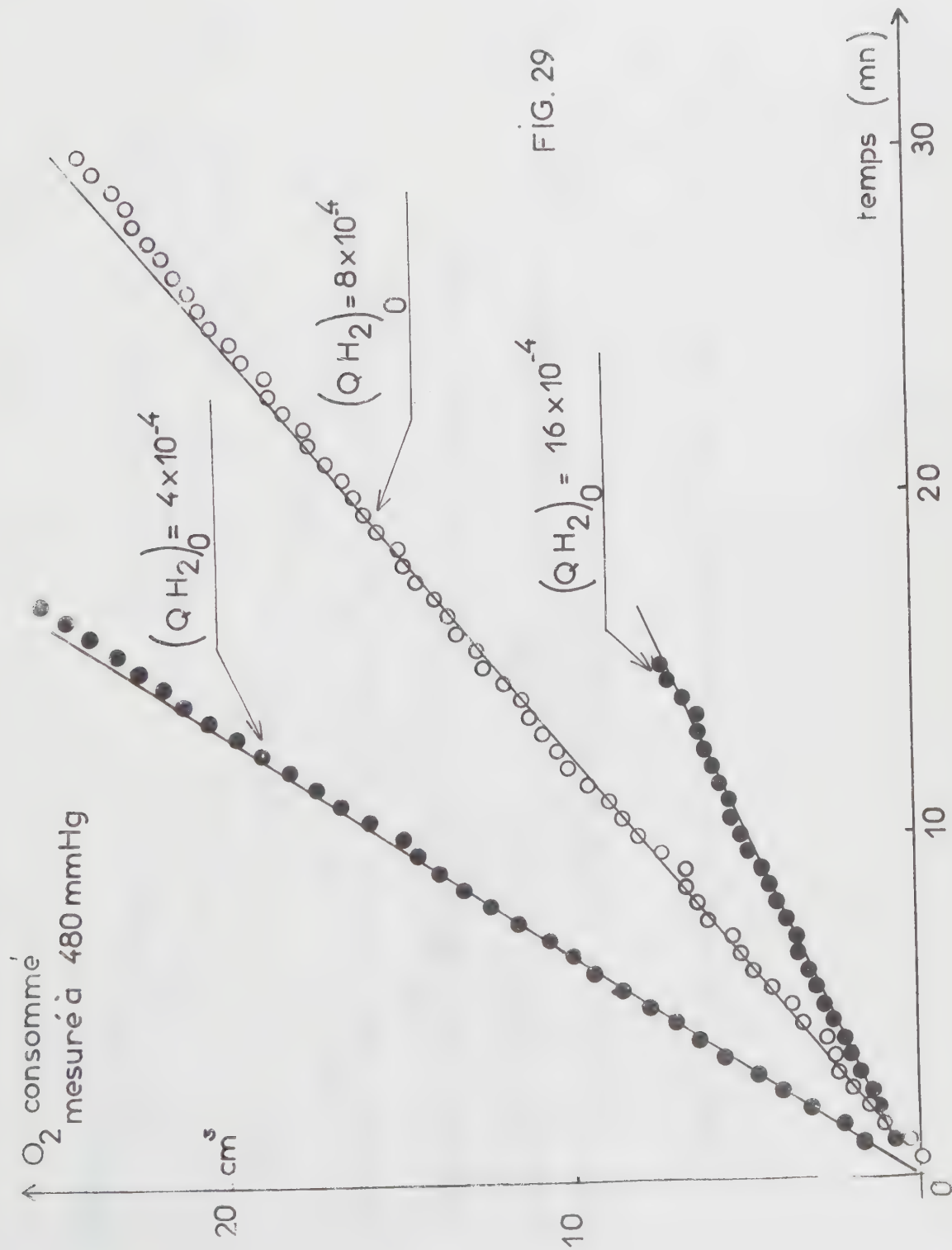


FIG. 29

FIGURE 30 : VARIATIONS DE LA VITESSE PHOTOCHIMIQUE V AU COURS DU TEMPS.

- Courbe (a) : Variations de V mesurée expérimentalement.
- Courbe (b) : Variations de V calculée en admettant que l'heptaldéhyde est oxydé en acide perheptanoïque.
- Courbe (c) : Variations de V calculée en admettant que l'heptaldéhyde est oxydé en peroxyde X ou en acide heptanoïque.
- Courbe (d) : Variations de V en l'absence de toute auto-inhibition.

* *

*

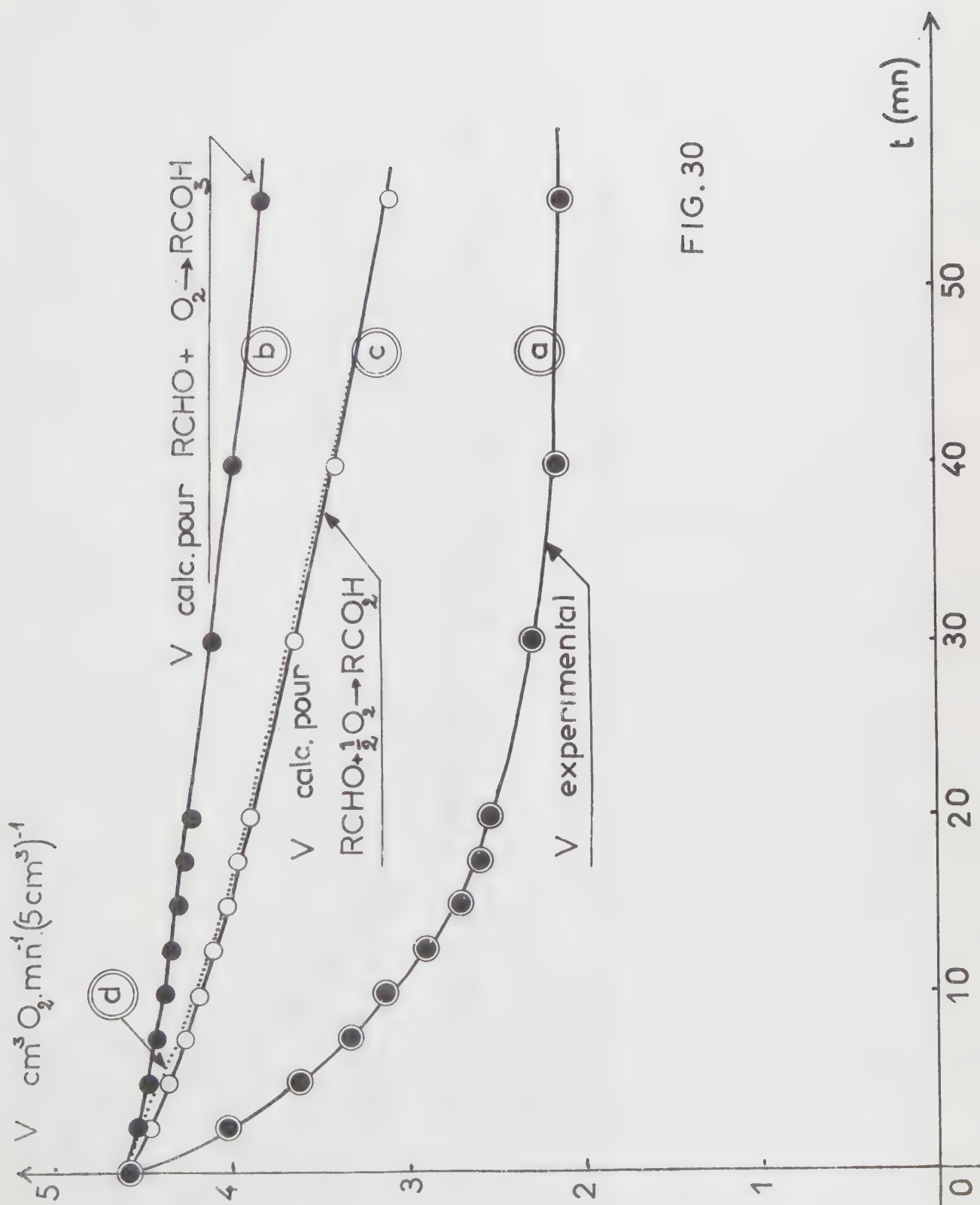


FIG. 30

FIGURE 31 : VARIATIONS DU RAPPORT $\frac{V_{exp}}{V_{calc}}$, CARACTERISANT L'AUTO-INHIBITION, EN FONCTION DU TEMPS.

- les courbes limites (e) et (f) ont été construites en adoptant respectivement les valeurs de V_{calc} déduites des courbes (b) et (c) de la figure 30.
- la courbe (g) représenterait les variations du rapport des vitesses d'oxydation inhibée et non inhibée.

* *

* *

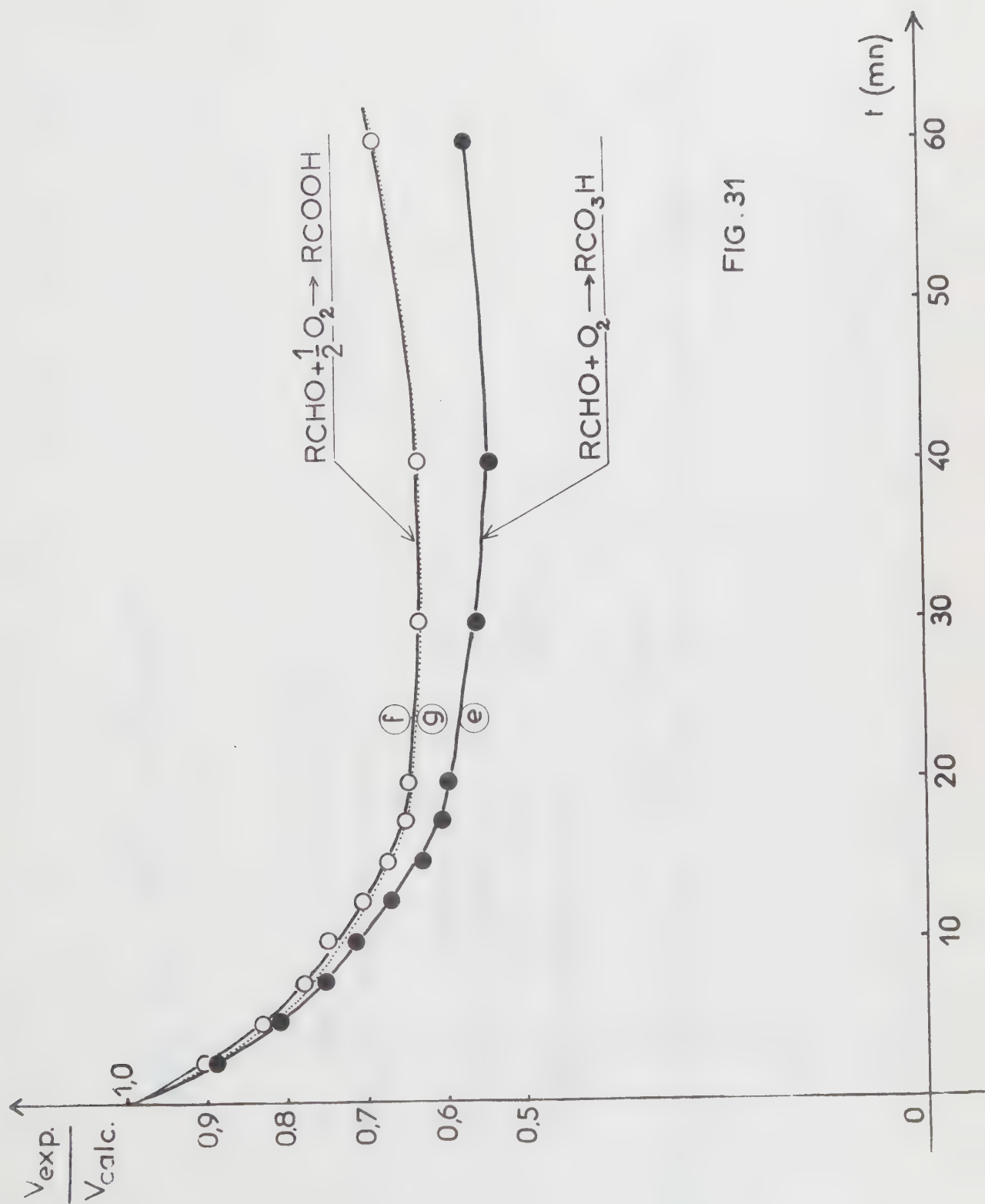


FIG. 31

FIGURE 32 : VARIATIONS DE LA VITESSE PHOTOCHIMIQUE INITIALE V_0 EN FONCTION DU POURCENTAGE D'ACIDE HEPTANOIQUE
AJOUTE INITIALEMENT.

Conditions de photo-oxydation :

- P_{O_2} = 480 mm Hg.
- heptaldéhyde + 0 à 20 % (en vol.) acide heptanoïque.
- température de la phase liquide = 3°C.

* * *

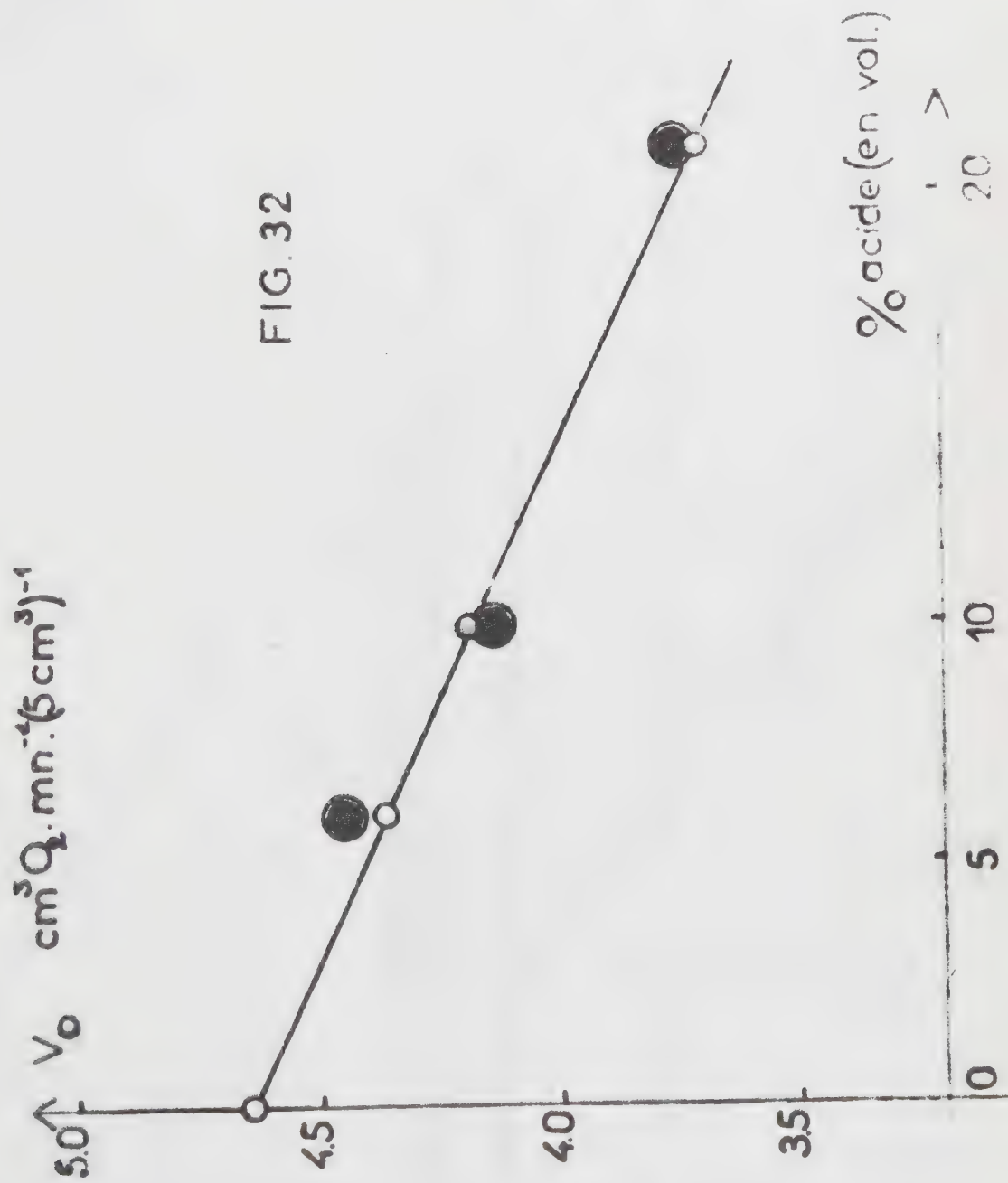


FIGURE 32 : INFLUENCE DE L'ACIDE HEPTANOÏQUE SUR L'ALLURE DE LA REACTION AU COURS DU TEMPS.

- Courbe (a) : photo-oxydation de l'heptaldéhyde (conditions de la figure 32)

- Courbe (b) : photo-oxydation de l'heptaldéhyde, dans les mêmes conditions,
en présence de 10 % (en vol.) d'acide heptanoïque.

*

*

*

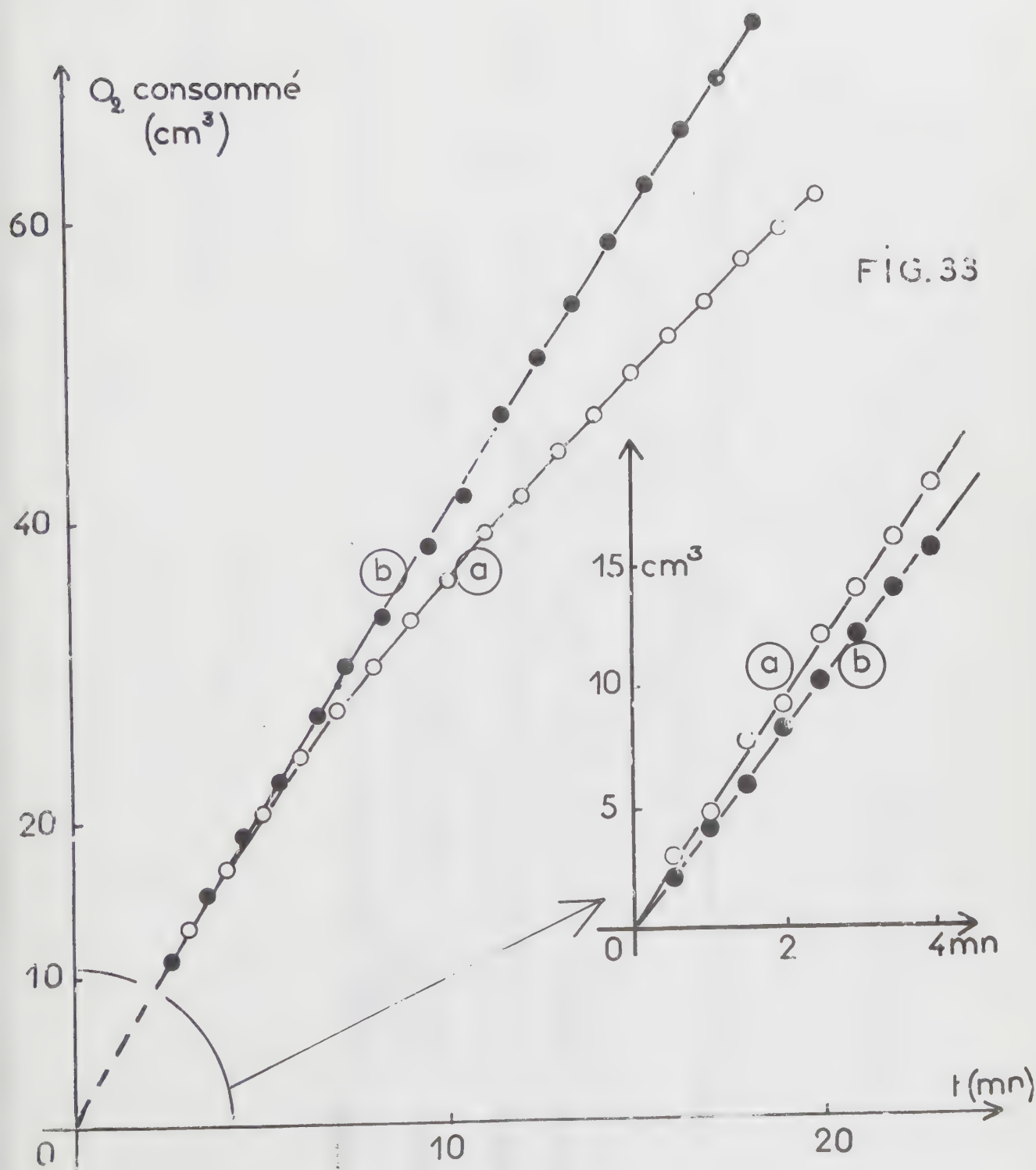


FIGURE 34 : INFLUENCE DE L'ACIDE HEPTANOÏQUE AJOUTE INITIALEMENT SUR LA COMPOSITION DU MELANGE REACTIONNEL
EN FIN DE PHOTO-OXYDATION.

- Spectre 1 : heptaldéhyde bidistillé (solution à 8 % dans CCl_4).
- Spectre 2 : heptaldéhyde photo-oxydé en l'absence d'acide heptanoïque (solution à 8 % dans CCl_4).
- Spectre 3 : heptaldéhyde photo-oxydé en présence de 10 % (en vol.) d'acide heptanoïque (solution à 8 % dans CCl_4).
- Spectre 4 : acide heptanoïque (solution à 0,8 % dans CCl_4).

*

*

*

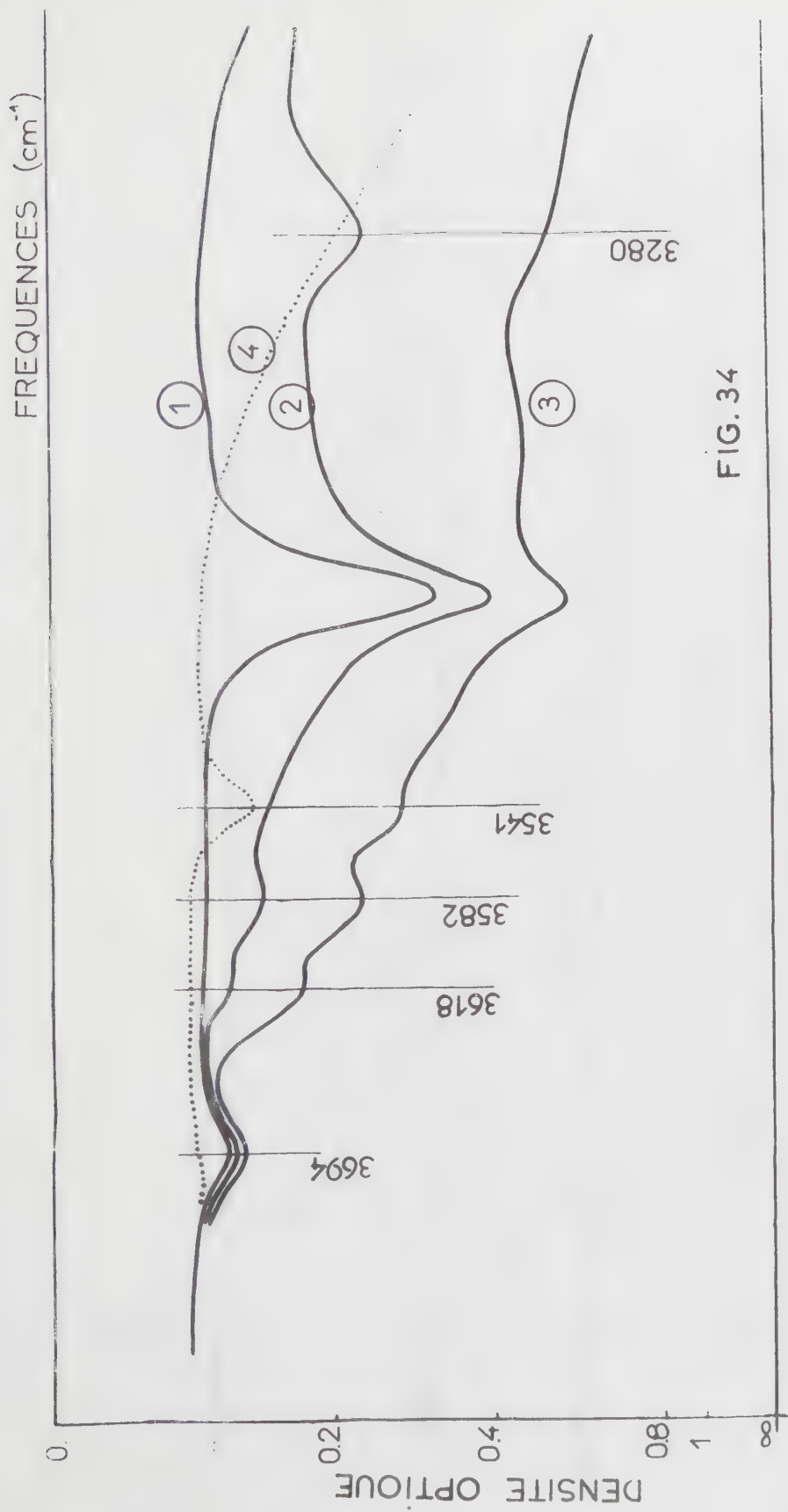


FIGURE 35 : VARIATIONS DE LA VITESSE PHOTOCHIMIQUE INITIALE V_0 EN FONCTION DU POURCENTAGE D'EAU AJOUTE INITIALEMENT.

- Courbe a : photo-oxydation de l'heptaldéhyde sans addition initiale d'acide heptanoïque.

- $pO_2 = 480$ mm Hg.

- température de la phase liquide = $3^\circ C$.

- $0,1 < \% H_2O$ (en vol.) < 4 .

- Courbe b : photo-oxydation du mélange (90 $\%$ heptaldéhyde + 10 $\%$ acide heptanoïque) dans les mêmes conditions.

*

*

*

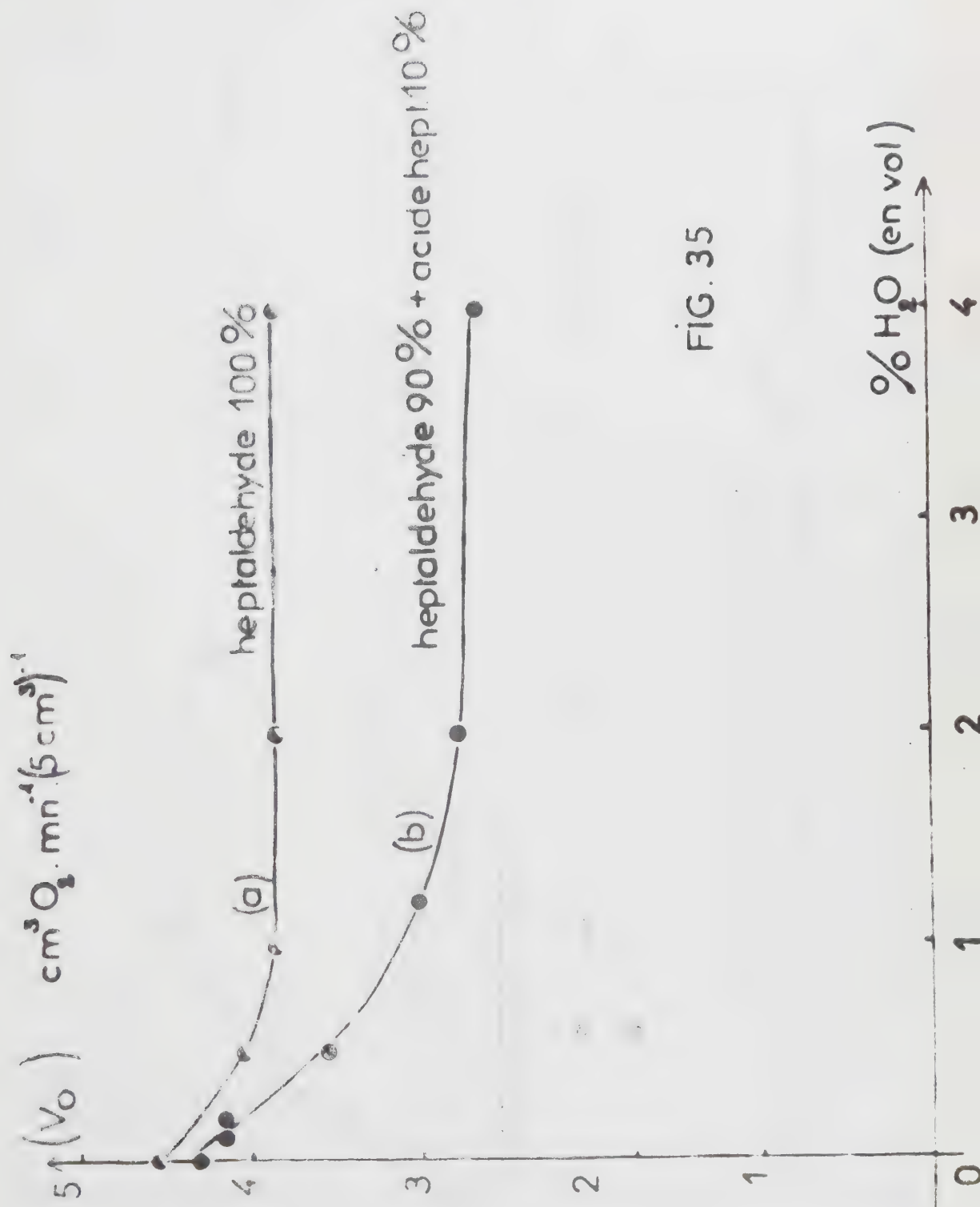


FIG. 35

Vu et approuvé

Nancy, le 4 Novembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M.J.AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 5 Novembre 1964

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

